

ÜBER DIE MISCHKRISTALLBILDUNG
ZWISCHEN TITAN (IV) - OXID (ANATAS)
UND EISEN (III) - OXID

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Freien Universität
Berlin

vorgelegt von
Manfred Steidinger

aus
Berlin

1968

D 188

1969

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e. V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

ÜBER DIE MISCHKRYSTALLBILDUNG
ZWISCHEN TITAN (IV) - OXID (ANATAS)
UND EISEN (III) - OXID

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Freien Universität
Berlin

vorgelegt von
Manfred Steidinger

aus
Berlin

1968

D 188



1. Bericht: Prof. Dr. K.F. Jahr

2. Bericht: Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 11. 1968

Tag der Promotion: 3. FEB. 1969

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Problemstellung	8
3	Herstellung der Präparate	13
3.1	Dotierung	14
3.2	Temperung	15
3.3	Bezeichnung der Proben	16
4	Analytische Verfolgung der Festkörperreaktion	17
4.1	Arbeitsvorschrift	17
4.2	Meßergebnisse	18
5	Messung der Lichtempfindlichkeit	28
6	Röntgenanalytische Untersuchungen	43
7	Graphische Darstellung und Beschreibung der Meßergebnisse	47
7.1	Graphische Darstellung der Meßergebnisse	47
7.2	Abhängigkeit des Eiseneinbaus von der Vorer- hitzungstemperatur	56
7.3	Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von der Vorerhitzungstemperatur	58
7.4	Strukturveränderungen in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur	61
7.5	Diskussion der Meßfehler und ihrer Ursachen	62
8	Diskussion und Deutung der Versuchsergebnisse	65
9	Zusammenfassung	74
	Literaturverzeichnis	76

1 Einleitung

In einer unveröffentlichten Mitteilung berichteten J. D'Ans und Mitarbeiter (1) über eine reversible Braunviolett-Verfärbung von Produkten der Titanweißherstellung bei Bestrahlung mit Sonnenlicht. Diese Verfärbung (Photochromie) wurde einer geringfügigen Verunreinigung der TiO_2 -Pigmente mit Eisen(III)-oxid zugeschrieben. W.O. Williamson (2,3,4) stellte diese Annahme in bezug auf die Bedeutung des geringen Eisen(III)-oxid-Gehaltes für die Lichtempfindlichkeit des Titandioxids sicher. Durch halbquantitative Untersuchungen ergab sich, daß die Verfärbung mit steigendem Eisen(III)-oxid-Gehalt zunimmt und bei 0,2 Gew.-% Fe_2O_3 ihr Maximum erreicht. Als Träger der Lichtempfindlichkeit wurde von den drei bekannten Modifikationen des TiO_2 (Anatas, Brookit, Rutil) aufgrund röntgenanalytischer Pulveraufnahmen der Rutil erkannt. Zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich des Trägers der Lichtempfindlichkeit gelangten F.K. McTaggart und J. Bear (5) aufgrund phänomenologischer Untersuchungen.

Systematische Untersuchungen der Strukturabhängigkeit der Lichtempfindlichkeit durch H. Knoll (6) widerlegten die früheren Ergebnisse. Durch Verwendung quantitativer Meßverfahren (Remissions-Spektrophotometrie und Röntgenbeugungsanalyse) konnte mit Sicherheit festgestellt werden, daß vorwiegend der Anatas der Träger der photochromen Eigenschaften des TiO_2 ist. Zwar konnte auch H. Knoll an dotierten Rutilproben einen photochromen Effekt feststellen, der jedoch erst nach dem Erhitzen auf hohe Temperaturen ($>1100^\circ$) wirksam

wird. Außerdem ist dieser Effekt wesentlich geringer ausgeprägt und wird mit der Abgabe von Sauerstoff aus dem TiO_2 und Schaffung von Leerstellen im Sauerstoffteilgitter des Rutils in Verbindung gebracht.

Die Darstellung der lichtempfindlichen TiO_2 -Proben kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

1. kristallisiertes Titandioxid (Anatas oder Rutil) wird mit Eisensalzlösungen oder festem Eisen(III)-oxid angerührt oder vermischt und anschließend an der Luft ($p_{\text{O}_2} \approx 156$ Torr) getempert oder
2. Titan- und Eisensalzlösungen werden gemeinsam hydrolysiert und das Hydrolysat nach der Trocknung getempert.

In beiden Fällen ist eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit der Präparate mit zunehmender Vorerhitzungstemperatur beobachtet worden (6,7).

Um den Einfluß der tatsächlich mit dem TiO_2 in einer Festkörperreaktion in Wechselwirkung getretenen Eisen(III)-oxid-Menge zu untersuchen, wurde in einer vorangegangenen Arbeit (8) ein analytisches Verfahren zur Trennung des in das TiO_2 eingebauten Eisen(III)-oxids von dem noch nicht eingebauten Fe_2O_3 entwickelt. Mit Hilfe dieses Verfahrens war es möglich, den quantitativen Verlauf der Festkörperreaktion in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur an durch Anrühren von gut kristallisiertem Anatas mit wässrigen Lösungen von Mohrschem Salz hergestellten Proben mit 0,2 At.% Fe zu untersuchen. Die erhaltenen Meßergebnisse zeigten, daß zwischen der in das Titandioxid eingebauten Eisen(III)-oxid-Menge und der Lichtempfindlichkeit des dotierten TiO_2 offenbar kein

unmittelbarer Zusammenhang besteht. Andererseits zeigten die graphischen Darstellungen der Abhängigkeit der Konzentration des in das TiO_2 eingebauten Eisen(III)-oxids von der Vorerrhitzungstemperatur im Stabilitätsbereich der Anatasmodifikation, daß die Festkörperreaktion sehr rasch zum Stillstand kommt, ohne daß die gesamte zur Verfügung stehende Fe_2O_3 -Menge in das TiO_2 eingebaut wird. Diese Beobachtung ließ zunächst darauf schließen, daß der verwendete Anatas nur eine sehr kleine Menge Fe_2O_3 ($< 0,2$ At.% Fe) aufzunehmen vermag.

Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung der Festkörperreaktion im System Fe_2O_3 - TiO_2 von M.D. Karkhanavala und A.C. Momin (9) hat gezeigt, daß Rutilproben mit 6,25 Gew.% Fe_2O_3 $\hat{=} 6,295$ At.% Fe zweiphasig sind und neben Rutil Eisen(III) titanat (Pseudobrookit) enthalten. Über die eventuelle Bildung von Mischkristallen im Rutil und die Löslichkeit von Fe_2O_3 im TiO_2 wurden keine Angaben gemacht.

In einer genauen röntgendiffraktometrischen Untersuchung an Rutilproben mit < 5 At.% Fe hat J.P. Wittke (10) gezeigt, daß die Löslichkeitsgrenze des Eisen(III)-oxids im TiO_2 (Rutil) in Abhängigkeit von der Temperatur (800 - 1350°) von etwa 1 auf 3 At.% Fe ansteigt. Hierbei bleibt jedoch die Frage unbeantwortet, inwieweit die Empfindlichkeit des verwendeten röntgendiffraktometrischen Verfahrens eine annähernd genaue Festlegung der Phasengrenze erlaubt. Proben, die mehr als die der Löslichkeit entsprechenden Eisenmenge enthalten, sind zweiphasig und enthalten neben Rutil nur noch Pseudobrookit. Ein Vergleich der Lage und Form der verschiedenen Röntgenbeugungsinterferenzen des Rutils in Abhängigkeit von

der gelösten Fe-Menge ergab, daß trotz steigenden Eisengehaltes keine Änderungen im Röntgenbeugungsspektrum eintraten. Diese Beobachtung läßt nur den Schluß zu, daß die Struktur des gebildeten Mischkristalls mit der des reinen Rutils identisch oder ihr doch wenigstens sehr ähnlich ist.

2 Problemstellung

Die bisherigen Untersuchungen der Festkörperreaktion zwischen Titandioxid und Eisen(III)-oxid sind ausschließlich an der Rutilmodifikation des TiO_2 durchgeführt worden.

In zahlreichen Untersuchungen der Eigenschaften von Rutil ist festgestellt worden, daß Rutil nicht stöchiometrisch zusammengesetzt ist, sondern stets mit einem geringen relativen Sauerstoffunterschuss behaftet ist. Dieses relative Sauerstoffdefizit, bezogen auf die Formel TiO_2 , kann entweder mit dem Vorliegen elektroneutraler Sauerstoffleerstellen oder aber mit dem Einbau überschüssiger Ti-Atome auf Zwischengitterplätzen erklärt werden. Welcher der beiden möglichen Fehlordnungstypen tatsächlich im Rutil vorliegt, ist bisher noch nicht eindeutig geklärt. Nach einer zusammenfassenden Darstellung der Versuchsergebnisse verschiedener Autoren kommt P. Kofstad (11) zu dem Schluß, daß bei niedrigen Temperaturen und hohen Sauerstoffpartialdrücken Sauerstoffleerstellen im Rutil existieren, während bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken Ti^{3+} -Ionen auf Zwischengitterplätzen des Rutilgitters eingebaut sind.

Durch Reduktionsversuche an reinem TiO_2 in der Rutilmodifikation wurde der Beweis erbracht, daß die TiO_2 -Phase bei geringem Sauerstoffunterschuss in eine neue, sauerstoffärmere Phase übergeht. P. Ehrlich (12) legte als untere Grenze der Beständigkeit der Rutilphase den Grenzwert $\text{TiO}_{1,90}$ fest. Nach Untersuchungen von A. Magnéli und Mitarbeitern (13) reicht der Stabilitätsbereich der Rutilphase jedoch nur bis zu einer

Zusammensetzung entsprechend $\text{TiO}_{1,96}$. Neuere Untersuchungen von Straumanis (14) haben ergeben, daß sich der Rutil bereits bei einem Sauerstoffunterschuß von 0,85 At.% O entsprechend der Formel $\text{TiO}_{1,983}$ in eine sauerstoffärmere Phase umlagert. Unter Zugrundelegung dieses Wertes kann also nur dann von einer Fehlordnung des Rutils gesprochen werden, wenn das relative Sauerstoffdefizit im Rutil nicht $>0,85$ At.% O ist.

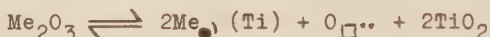
Der Einbau von Übergangsmetalloxiden in den Rutil bewirkt die Ausbildung einer fehlgeordneten Rutilphase. Für den Einbau ist hauptsächlich das Lösungsverhalten der Metalloxide im Rutilgitter verantwortlich.

Von entscheidender Wichtigkeit bei der Diskussion der entstehenden Fehlordnung ist die Beantwortung der Frage nach den Einbaumöglichkeiten für die Metallkationen. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit des Einbaus der Metallkationen auf normalen Ti^{4+} -Gitterplätzen oder aber der Einbau auf oktaedrischen Zwischengitterplätzen des Rutils, die in Form kettenartiger Kanäle parallel zur c-Achse des Rutilgitters angeordnet sind. An dieser Stelle soll nur der Einbau von Metalloxiden der dreiwertigen Übergangsmetalle näher diskutiert werden.

Aufgrund von ESR-Messungen gilt die Regel, daß Kationen mit einem Ionenradius $<0,73 \text{ \AA}$ auf Ti^{4+} -Gitterplätzen eingebaut werden, während Kationen mit einem Ionenradius $>0,73 \text{ \AA}$ die Zwischengitterplätze im Rutil besetzen (15,16). Diese Regel ist bisher weitgehend bestätigt worden, obwohl für den zweiten Fall ($r > 0,73 \text{ \AA}$) nur der Einbau von Ni^{2+} -Ionen auf Zwi-

schengitterplätzen angeführt werden kann. Eine Ausnahme von dieser Regel stellt der Einbau der relativ großen Ionen der Seltenerdmetalle ($r = 0,99-1,25 \text{ \AA}$) auf Ti^{4+} -Gitterplätzen dar.

Der Einbau von Me_2O_3 in den Rutil unter der Annahme einer Substitution von Ti^{4+} -Ionen durch Me^{3+} -Ionen ist aus Elektroneutralitätsgründen mit der Schaffung zweifach positiv geladener Sauerstoffleerstellen im Rutilgitter verbunden entsprechend der Einbaugleichung:



Die Löslichkeit des Me_2O_3 darf aber dann wegen der bei einem Sauerstoffdefizit von $>0,85 \text{ At.\% O}$ eintretenden Instabilität der Rutilphase nicht größer als $1,7 \text{ At.\% Me}$ sein. Die von O.W. Flörke (17) und J.P. Wittke (10) bestimmten Löslichkeitsgrenzen von Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 und Mn_2O_3 in Rutil haben in jedem Fall eine maximale Löslichkeit von $<3 \text{ Mol.\% Me}_2\text{O}_3 \hat{=}$ $6 \text{ At.\% Me}$ ergeben.

Über den Mechanismus des Einbaus der Me^{3+} -Kationen in das Rutilgitter liegen bisher keine exakten Ergebnisse vor. Die Substitution der Ti^{4+} -Gitterionen durch Me^{3+} -Ionen durch eine einfache Platztauschreaktion ist aus thermodynamischen Gründen nicht möglich. Es wird deshalb unter Bezugnahme auf die Ergebnisse der Untersuchungen der Diffusion von B (18) und Li (19) angenommen, daß die Diffusion der Me^{3+} -Ionen über die Zwischengitterplätze des Rutils erfolgt (20). Anschließend werden die Me^{3+} -Ionen auf Zwischengitterplätzen von Ti^{4+} -Leerstellen eingefangen. Wie diese Ti^{4+} -Gitterleerstellen entstehen, ist bisher jedoch noch nicht zu übersehen.

Über die Eigen- oder Fremdfehlordnung von Anatas ist bisher nichts bekannt. Eine besondere Schwierigkeit für die Untersuchung dieses Problems stellt die geringe thermische Stabilität der Anatasphase des TiO_2 dar. Reiner Anatas wandelt sich bereits bei $600-750^\circ$ irreversibel in Rutil um. Ob unterhalb dieser Temperatur eine Festkörperreaktion zwischen Anatas und dem Fremdoxid möglich ist, muß zumindest als fraglich angesehen werden. Andererseits ist jedoch bekannt, daß die Stabilität der Anatasphase erheblich vergrößert werden kann, wenn der Anatas Anionen wie PO_4^{3-} , F^- , SO_4^{2-} usw. enthält (21). Sulfathaltiger Anatas wandelt sich erst bei Temperaturen oberhalb $950-1000^\circ$ in Rutil um.

In der vorliegenden Untersuchung wird die Reaktion zwischen SO_4^{2-} -stabilisiertem Titandioxid und Eisen(III)-oxid im Existenzbereich des Anatas untersucht und die Löslichkeit des Fe_2O_3 im Anatas bestimmt, um auf diese Weise genauere Vorstellungen über die Fehlordnungsstruktur der lichtempfindlichen TiO_2 -Präparate zu gewinnen.

In einigen Vorversuchen wurde zunächst die Annahme überprüft, daß die Anatasmodifikation nur eine Menge von $<0,2$ At.% Fe zu lösen vermag. Dazu wurden Proben mit 0,2, 1,0 und 3,0 At.% Fe hergestellt, getempert und vermessen. Die Untersuchungen zeigten eindeutig, daß mit steigendem Angebot an Fe_2O_3 auch die Menge des während der Festkörperreaktion in den Anatas eingebauten Fe_2O_3 zunahm. Diese Beobachtung widersprach der früheren Annahme. Als Erklärung für dieses Ergebnis könnte die eventuelle Bildung von Eisen(III)-titanat an-

gesehen werden. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der dotierten TiO_2 -Präparate zeigten jedoch, daß nur die Proben mit 3,0 At.% Fe ein Röntgenbeugungsdiagramm liefern, in dem neben den Beugungsinterferenzen des Anatas bzw. Rutils die des Pseudobrookits enthalten waren.

Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen stimmen zwar mit den neuesten Beobachtungen von J.P. Wittke (10) an Rutilproben überein, zeigen jedoch die Notwendigkeit der genaueren Untersuchung des Systems TiO_2 - Fe_2O_3 im Bereich der Anatasmodifikation.

Der Einbau des Fe_2O_3 in bereits kristallisierten Anatas sowie in den daraus während der Temperung entstehenden Rutil wird an Proben mit 0,05-2,50 At.% Fe bei Temperaturen zwischen 550 und 1100° analytisch, remissionsspektrophotometrisch und röntgenanalytisch verfolgt. Im Anschluß hieran wird versucht, die Meßergebnisse mit den kristallchemischen und feldordnungstheoretischen Vorstellungen über Titandioxid in Einklang zu bringen.

3 Herstellung der Präparate

Für die Darstellung der Ausgangssubstanzen zur Untersuchung der Festkörperreaktion zwischen Fe_2O_3 und TiO_2 stehen, wie bereits angedeutet, grundsätzlich zwei Verfahren zur Verfügung. Entweder werden die Reaktionspartner im trocknen Zustand sorgfältig gemischt bzw. gut kristallisiertes TiO_2 (Anatas) wird in wässriger Eisensalzlösung aufgeschlämmt und anschließend getrocknet, oder es werden Titan- und Eisensalzlösungen gemeinsam hydrolysiert und das Hydrolysat unter milden Bedingungen getrocknet.

Die nach dem zweiten Verfahren hergestellten Produkte sind aufgrund der Darstellungsbedingungen nahezu völlig homogen und, wie Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen, röntgenamorph. Diese röntgenamorphen Produkte unterliegen während der nachfolgenden thermischen Behandlung der Rekristallisation und Strukturveränderungen, bei denen zunächst fortlaufend besser kristallisierter Anatas, in einigen Fällen auch Brookit, und anschließend Rutil gebildet werden. Da sich diese Strukturveränderungen der zu untersuchenden Festkörperreaktion überlagern, lassen sich die beobachteten Effekte nicht eindeutig der Strukturumwandlung oder der Festkörperreaktion zuordnen. Außerdem lösen sich die röntgenamorphen Hydrolysate ebenso wie die mäßig kristallisierten Proben in beträchtlichem Ausmaß in konzentrierter Salzsäure, so daß eine Trennung des eingebauten vom noch nicht eingebauten Fe_2O_3 durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure nicht möglich ist. Alle diese Tatsachen verbieten die Verwendung der durch gemeinsame

Hydrolyse gewonnenen Ausgangssubstanzen für die Untersuchung der Festkörperreaktion.

Für die Darstellung des Ausgangsmaterials muß deshalb die Methode des Aufschlämmens von gut kristallisiertem Anatas in einer Eisensalzlösung herangezogen werden, da bei diesem Verfahren eine bessere Homogenisierung der Reaktionspartner in der Ausgangssubstanz zu erwarten ist als bei rein mechanischer Vermischung der Oxide. Außerdem bildet sich beim Trocknen der Aufschlammung und der anschließenden Temperung fein verteiltes, sehr reaktionsfähiges Fe_2O_3 , das der Festkörperreaktion leichter zugänglich ist als gut kristallisiertes, stabiles Eisen(III)-oxid.

Da der verwendete Anatas bereits geringe Mengen SO_4^{2-} enthält, empfiehlt sich die Verwendung von $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Dotierungsmittel. Bei der Trocknung des angepassten Ausgangsmaterials an der Luft hydrolysiert das Mohrsche Salz unter gleichzeitiger Oxydation des Fe(II) zu Fe(III) und Ausscheidung von basischem Eisen(III)-hydroxid.

3.1 Dotierung

Als TiO_2 -Ausgangsmaterial wird für alle Versuchsreihen Titandioxid der Fa. Riedel mit gleicher Produktionsnummer verwendet, das als feinteiliger und gut kristallisierter Anatas vorliegt. Vor der eigentlichen Dotierung wird der Glühverlust des TiO_2 bei 1000° bestimmt und bei der Berechnung der zuzusetzenden Eisenmenge berücksichtigt. Für die Dotierung wird das TiO_2 mit aliquoten, den gewünschten Eisenkonzentrationen entsprechenden Anteilen einer gesättigten wässrigen Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ angepasst. Es werden 17 Proben mit Eisengehalten von 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35,

0,40, 0,45, 0,50, 0,60, 0,70, 0,80, 0,90, 1,00, 2,00 und 2,50 At.% Fe bezogen auf das Ti im TiO_2 hergestellt. Die Aufschlammungen werden ca. 16 Stunden im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Die trocknen, grünlich bis bräunlich-grau gefärbten Produkte werden anschließend im Mörser zur weitergehenden Homogenisierung verrieben.

3.2 Temperung

Für die Festkörperreaktion ist es notwendig, daß die Ausgangsgemische von TiO_2 und Fe_2O_3 auf Temperaturen $>600^\circ$ erhitzt werden. Dazu werden etwa 10 g der trocknen und homogenisierten Gemische 3 Stunden in Platintiegeln an der Luft erhitzt. Die Ofentemperatur wird mit Hilfe eines motorgesteuerten Regeltransformators unter Verwendung eines elektronischen Reglers mit Rückführung auf dem gewünschten Temperaturwert gehalten. Die Arbeitstemperatur im Ofen wird mit einem Meßthermoelement, verbunden mit einem Mehrpunktschreiber, registriert. Nach dreistündiger Temperung werden die Proben sofort in einem verdunkelten Exsiccator auf Zimmertemperatur abgekühlt. Durch dieses Abschrecken bleiben in der Probe die der Vorerhitzungstemperatur entsprechenden Eigenschaften erhalten. Anschließend werden die getemperten Proben im Mörser zerkleinert und durch Verreiben homogenisiert.

Inwieweit mit diesem Verfahren tatsächlich homogene Proben erhalten werden, ist nicht abzusehen. Es besteht die Möglichkeit, daß das Fe_2O_3 zunächst nur in Oberflächenbereiche der TiO_2 -Partikel eingebaut wird und erst bei längerer Temperungszeit tiefer in die TiO_2 -Kristalle eindringt. Früher durchgeführte Langzeitversuche (8) haben jedoch ergeben, daß Proben, die bis zu 500 Stunden getempert wurden, etwa die gleichen photochromen Eigenschaften aufwiesen wie Proben, die nur 3 Stunden getempert worden waren. Diese Tatsache

deutet darauf hin, daß in den nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Proben das eingebaute Eisen(III)-oxid homogen verteilt ist.

3.3 Bezeichnung der Proben

Zur Unterscheidung der dargestellten Proben wird eine allgemeine Bezeichnungsweise eingeführt, in der neben dem Dotierungselement und der Dotierungskonzentration in At.% die Vorerhitzungstemperatur in °C angegeben wird; z.B. Fe-0,20-962.

4 Analytische Verfolgung der Festkörperreaktion

In einer vorangegangenen Arbeit wurde ein quantitatives Verfahren entwickelt, mit dem es möglich ist, das während der Festkörperreaktion in das TiO_2 eingebaute Fe_2O_3 indirekt zu bestimmen (8). Dazu wird die zu untersuchende Probe bei Zimmertemperatur mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Dabei löst sich das vorhandene, noch nicht eingebaute Fe_2O_3 quantitativ auf, ohne daß das eisenhaltige Titandioxid merklich angegriffen wird. Nach Abtrennung des ungelösten Rückstandes wird das gelöste Fe im Filtrat photokolorimetrisch mit 1,10-Phenanthrolin bestimmt. Durch Subtraktion der analytisch bestimmten Eisenmenge von der gesamten bei der Darstellung der Probe verwendeten Eisenkonzentration wird die während der Temperung in das TiO_2 eingebaute Eisenmenge berechnet. Ausführliche Untersuchungen hatten ergeben, daß mit diesem Verfahren genaue und gut reproduzierbare Ergebnisse bezüglich des Eiseneinbaus in das TiO_2 erhalten werden.

4.1 Arbeitsvorschrift

Zunächst werden für alle Versuchsreihen Glühverlusteichkurven aufgenommen, aus denen die Korrekturfaktoren für die Proben einwaagen ermittelt werden.

Für die Bestimmung des löslichen Eisens werden ca. 1,0 g Probenmaterial in einem 100 ml-Becherglas mit 15-20 ml HCl ($d = 1,16$) übergossen und mittels eines Magnetrührers kräftig umgerührt. Nach 20 Minuten wird die Aufschlammung filtriert und mit ca. 200 ml HCl (1:4) ausgewaschen. Das Filtrat wird auf 250 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung (bei Konzentrationen $>1,00 \text{ At.}\%$ Fe werden nur 5 ml des Filtrates weiter verarbeitet) werden abpipettiert, mit 2 ml Hydroxylammoniumhydro-

chlorid-Lösung (200 g/l), 10 ml Natriumacetat-Pufferlösung (170 g CH_3COONa + 350 ml Eisessig/l) und 10 ml 1,10-Phenanthrolin-Lösung (2 g/l) versetzt. Mit konzentriertem NH_4OH wird der p_H -Wert der Lösung auf 3,7-4,0 eingestellt. Die rotgefärbte Lösung wird auf 100 ml aufgefüllt und photokolorimetrisch in 4 cm-Küvetten bei 436 nm gegen einen Chemikalienblindwert vermessen. Aus einer Eichkurve wird der gemessenen Extinktion entsprechende Eisenwert entnommen. Der ablösbare Fe-Gehalt in At.% wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{At.\% Fe} = \frac{\text{bestimmte Eisenmenge} \cdot 25 \cdot 100 \cdot 1,439}{\text{Einwaage} - \text{Glühverlustkorrektur}}$$

Der in das TiO_2 eingebaute Fe-Gehalt wird durch Subtraktion des analytisch bestimmten Eisengehaltes von der ursprünglich bei der Dotierung verwendeten Eisenkonzentration berechnet. Zur Kontrolle der Genauigkeit werden stets zwei Doppelbestimmungen ausgeführt.

4.2 Meßergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse sind in den Tabellen 1 - 17 zusammengestellt.

Tabelle 1

Fe-0,05

Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%
518	0,000	800	0,024	919	0,028
600	0,008	821	0,023	927	0,035
618	0,002	850	0,027	933	0,031
639	0,001	875	0,031	962	0,030
681	0,016	884	0,034	975	0,030
684	0,013	902	0,026	1019	0,030
698	0,007	903	0,025	1041	0,035
749	0,021	910	0,026	1077	0,040
751	0,027	917	0,029		

Tabelle 2

Fe-0,10

Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%
511	0,000	786	0,055	927	0,069
527	0,000	824	0,061	939	0,067
565	0,009	845	0,068	953	0,068
633	0,031	858	0,059	962	0,067
656	0,025	890	0,064	963	0,066
682	0,040	894	0,068	990	0,069
706	0,044	898	0,068	1059	0,079
731	0,051	906	0,065	1110	0,085
764	0,059				

Tabelle 3

Fe-0,15

Temp. Fe eingeb.		Temp. Fe eingeb.		Temp. Fe eingeb.	
°C	At.%	°C	At.%	°C	At.%
536	0,000	802	0,093	917	0,108
582	0,017	831	0,095	925	0,110
616	0,035	839	0,104	934	0,109
632	0,018	857	0,107	954	0,108
662	0,046	870	0,100	963	0,110
699	0,065	876	0,106	1003	0,119
730	0,072	881	0,106	1061	0,127
750	0,082	897	0,107	1120	0,124
774	0,092				

Tabelle 4

Fe-0,20

Temp. Fe eingeb.		Temp. Fe eingeb.		Temp. Fe eingeb.	
°C	At.%	°C	At.%	°C	At.%
564	0,000	815	0,140	903	0,146
603	0,032	821	0,135	931	0,152
629	0,088	828	0,132	940	0,153
638	0,092	860	0,136	951	0,156
660	0,097	884	0,141	970	0,154
704	0,116	893	0,142	998	0,159
705	0,117	901	0,142	1080	0,155
743	0,132	902	0,134	1101	0,163
778	0,129				

Tabelle 5

Fe-0,25

Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%
560	0,011	792	0,160	914	0,182
603	0,047	813	0,168	916	0,187
638	0,092	850	0,173	930	0,185
641	0,099	870	0,173	936	0,187
654	0,103	875	0,178	986	0,189
694	0,121	888	0,179	1008	0,204
730	0,149	890	0,180	1058	0,204
748	0,154	897	0,182	1115	0,192
765	0,165	904	0,188		

Tabelle 6

Fe-0,30

Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%
539	0,004	806	0,210	920	0,225
628	0,100	813	0,216	933	0,226
653	0,156	858	0,224	938	0,229
662	0,155	862	0,222	946	0,226
702	0,173	880	0,225	988	0,240
738	0,200	890	0,228	1004	0,239
740	0,206	898	0,222	1040	0,230
770	0,207	915	0,227	1101	0,234

Tabelle 7

Fe-0,35

Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%
555	0,000	813	0,237	901	0,261
610	0,066	825	0,244	907	0,262
652	0,219	841	0,241	918	0,263
673	0,154	862	0,245	933	0,263
702	0,206	866	0,247	949	0,263
726	0,212	879	0,250	1003	0,288
747	0,222	880	0,252	1054	0,285
771	0,237	896	0,262	1135	0,280
804	0,242				

Tabelle 8

Fe-0,40

Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%
556	0,000	760	0,271	895	0,308
600	0,045	783	0,275	903	0,308
604	0,000	803	0,275	912	0,309
661	0,203	808	0,270	922	0,308
674	0,188	814	0,284	935	0,309
708	0,233	847	0,286	996	0,331
719	0,238	864	0,301	1047	0,330
750	0,259	870	0,293	1115	0,295

Tabelle 9

Fe-0,45

Temp. Fe eingegeb.		Temp. Fe eingegeb.		Temp. Fe eingegeb.	
°C	At.%	°C	At.%	°C	At.%
551	0,000	783	0,319	901	0,332
602	0,127	803	0,317	917	0,334
621	0,061	826	0,319	919	0,334
655	0,182	839	0,319	925	0,335
670	0,181	858	0,327	937	0,339
704	0,271	861	0,326	995	0,371
706	0,234	876	0,328	1061	0,354
739	0,278	887	0,330	1112	0,310
779	0,312	900	0,332		

Tabelle 10

Fe-0,50

Temp. Fe eingegeb.		Temp. Fe eingegeb.		Temp. Fe eingegeb.	
°C	At.%	°C	At.%	°C	At.%
542	0,000	797	0,364	893	0,383
606	0,261	827	0,367	902	0,385
621	0,079	830	0,368	903	0,385
651	0,253	847	0,369	915	0,384
670	0,259	848	0,367	924	0,393
702	0,288	852	0,371	990	0,420
704	0,332	871	0,377	1067	0,410
743	0,340	885	0,384	1122	0,394
780	0,357				

Tabelle 11

Fe-0,60

Temp. Fe eingegeb.		Temp. Fe eingegeb.		Temp. Fe eingegeb.	
°C	At.%	°C	At.%	°C	At.%
548	0,017	796	0,453	897	0,476
610	0,342	802	0,439	904	0,478
620	0,195	803	0,443	905	0,474
622	0,169	832	0,446	931	0,476
654	0,332	843	0,453	947	0,488
708	0,381	857	0,461	997	0,512
712	0,426	861	0,461	1072	0,479
738	0,431	892	0,477	1117	0,470
782	0,448				

Tabelle 12

Fe-0,70

Temp. Fe eingegeb.		Temp. Fe eingegeb.		Temp. Fe eingegeb.	
°C	At.%	°C	At.%	°C	At.%
501	0,052	760	0,531	861	0,549
534	0,068	761	0,531	878	0,557
600	0,458	770	0,538	880	0,555
621	0,170	797	0,542	889	0,553
655	0,422	803	0,541	906	0,556
667	0,430	812	0,547	950	0,568
706	0,470	819	0,544	996	0,598
725	0,517	830	0,544	1092	0,571
751	0,520	847	0,548		

Tabelle 13

Fe-0,80

Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%
557	0,027	765	0,601	874	0,636
603	0,499	779	0,605	875	0,633
627	0,142	803	0,617	884	0,636
651	0,410	811	0,612	891	0,640
676	0,489	816	0,615	892	0,633
710	0,522	829	0,597	947	0,652
723	0,574	843	0,622	1028	0,683
743	0,586	871	0,623	1126	0,676
758	0,603				

Tabelle 14

Fe-0,90

Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%
563	0,000	775	0,697	874	0,723
611	0,475	793	0,694	886	0,736
631	0,079	797	0,695	887	0,735
654	0,513	810	0,705	889	0,730
670	0,532	812	0,709	898	0,728
708	0,606	815	0,717	947	0,745
718	0,676	828	0,719	1020	0,791
740	0,690	838	0,704	1124	0,763
757	0,696	862	0,725		

Tabelle 15

Fe-1,00

Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%
557	0,000	764	0,780	853	0,811
612	0,370	778	0,800	877	0,817
622	0,101	793	0,767	879	0,817
665	0,609	797	0,775	887	0,803
667	0,621	816	0,774	897	0,806
712	0,684	817	0,777	942	0,838
713	0,733	836	0,778	1022	0,890
736	0,753	846	0,810	1109	0,887

Tabelle 16

Fe-2,00

Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%	Temp. °C	Fe eingeb. At.%
600	0,000	778	1,640	920	1,796
616	0,169	806	1,722	941	1,792
622	0,331	812	1,725	973	1,839
640	0,752	848	1,764	978	1,872
647	0,714	856	1,751	1001	1,905
657	1,429	857	1,732	1024	1,942
675	1,520	880	1,751	1049	1,941
695	1,586	885	1,754	1066	1,949
714	1,603	886	1,773	1113	1,951
755	1,642	892	1,785	1239	1,955

Tabelle 17

Fe-2,50

Temp. Fe eingeb. °C At.%		Temp. Fe eingeb. °C At.%		Temp. Fe eingeb. °C At.%	
548	0,000	723	2,087	912	2,246
572	0,035	745	2,006	939	2,261
603	0,208	779	2,048	974	2,343
611	0,349	807	2,126	990	2,387
612	0,393	843	2,252	1023	2,434
619	0,647	850	2,255	1063	2,437
640	1,032	859	2,258	1068	2,452
663	1,441	884	2,273	1121	2,452
667	1,613	895	2,221	1212	2,456
695	1,827	897	2,270		

5 Messung der Lichtempfindlichkeit

Als Maß für die photochrome Verfärbung von Eisen(III)-oxid-haltigem Titandioxid bei Bestrahlung mit ultravioletem Licht wurde von H. Knoll der Begriff der Lichtempfindlichkeit eingeführt (6). Darunter wird die Differenz zwischen der Grundremission (spektraler Remissionsgrad der Probe vor der Belichtung) und der Anregungsremission (spektraler Remissionsgrad der Probe nach der Belichtung) verstanden. Die graphische Darstellung der gemessenen Differenz-Werte als $\Delta \rho_{\lambda}$ (in %) in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ liefert die Lichtempfindlichkeitskurve der untersuchten Probe.

Für die vorliegenden Untersuchungen werden die Grund- und Anregungsremissions-Spektren der Proben (Korngröße 33-68 μ) mit dem direkt registrierenden Spektralphotometer DK2 (Fa. Beckman) mit Remissionsansatz aufgenommen. Als Weißstandard wird aufgerauchtes MgO verwendet. Die Spektren werden im Spektralbereich 1100 bis 350 nm aufgezeichnet. Nach Aufnahme des Grundremissionsspektrums wird die Probe genau 5 Minuten mit UV-Licht (vorwiegend $\lambda = 365$ nm) bestrahlt und anschließend sofort erneut vermessen. Der zeitliche Ablauf der Aufnahme der Spektren und der Belichtung muß stets gleichartig sein, da sonst wegen der bereits bei Zimmertemperatur relativ starken Reversibilität der photochromen Verfärbung sehr leicht große Meßfehler entstehen können. Die $\Delta \rho_{\lambda}$ -Werte werden aus den beiden Spektren einer Probe durch Subtraktion ermittelt und in Abhängigkeit von der Wellenlänge graphisch dargestellt. Die graphische Darstellung der Maxima der Lichtempfindlichkeitskurven der einzelnen Proben jeder Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur liefert die Kurven maximaler Lichtempfindlichkeit.

In den Abb. 1 und 2 sind je drei Grund- und Anregungsremissionsspektren der Probe Fe-0,60 in Abhängigkeit von ihrer Struktur wiedergegeben: Fe-0,60-904 (Anatas), Fe-0,60-968 (Anatas und Rutil), Fe-0,60-1072 (Rutil).

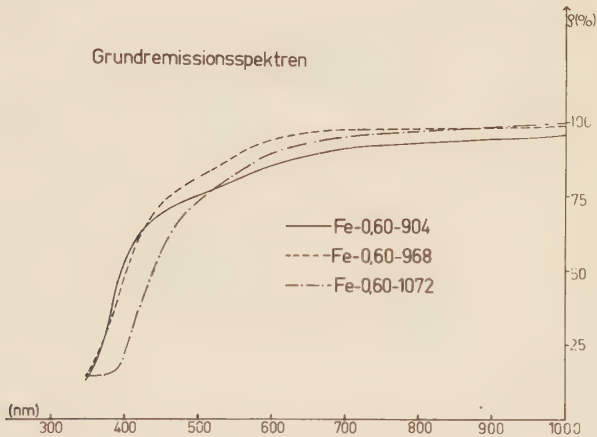


Abb. 1

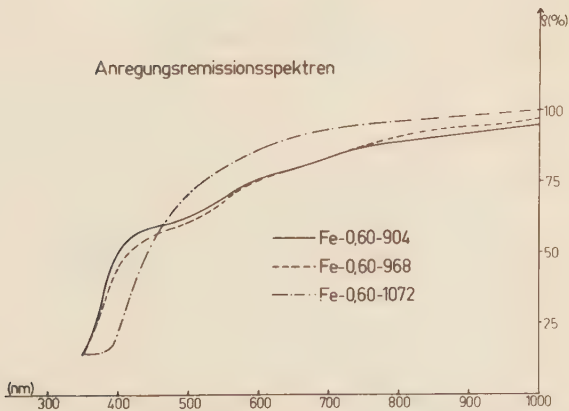


Abb. 2

Die Veränderung der Grund- und Anregungsspektren in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration wird durch die Abb. 3 und 4 veranschaulicht.

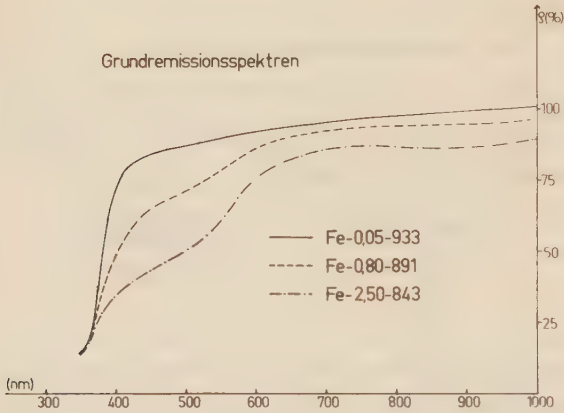


Abb. 3

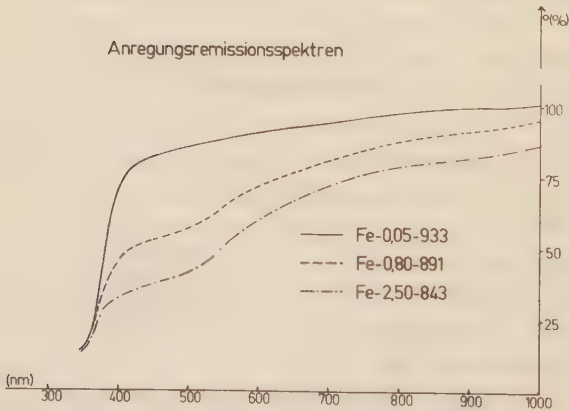


Abb. 4

Bei diesem Verfahren der Ermittlung der Lichtempfindlichkeit müssen die grundsätzlichen Unsicherheiten der Absorptionsmessungen an pulverförmigen Proben berücksichtigt werden.

Die Absorptionsspektren fester Stoffe lassen sich wegen der Schwierigkeit, reproduzierbare dünne Schichten für Durchlichtmessungen herzustellen, nur in seltenen Fällen exakt ermitteln. Aus diesem Grund werden die Absorptionsspektren fester Stoffe in Reflexion aufgenommen, wobei die von der Probe reflektierte Strahlung im Vergleich zu der von einem nichtabsorbierenden Weißstandard (MgO) reflektierte Strahlung gemessen wird. Die reflektierte Strahlung setzt sich aus einem Anteil regulärer Reflexion, der bei senkrechter Einstrahlung durch das Fresnelsche Gesetz gegeben ist, und einem Anteil diffuser Reflexion zusammen, der durch das Eindringen des Lichtstrahls in die Probe, teilweiser Absorption und mehrfacher Streuung gegeben ist. Das Verhältnis von regulärer zu diffuser Reflexion ist durch die Gesamtabsorption der bestrahlten Probe gegeben. Bei hoher Absorption geht der Anteil der regulären Reflexion praktisch gegen 1 (22). Mit sinkender Gesamtabsorption nimmt der Anteil der diffusen Reflexion zu. Die reguläre Reflexion kann auch im Falle geringer Absorption nicht vollständig ausgeschaltet werden. Die der diffusen Reflexion entgegengerichtete reguläre Reflexion verfälscht, wie Untersuchungen von Kortüm und Mitarbeitern (23) zeigten, die Remissionsspektren und läßt sie gegenüber den wahren, aus Durchlichtmessungen ermittelten Absorptionsspektren in Spektralbereichen größerer Absorption stark

flacht erscheinen. Durch genügend feines Pulverisieren der zu messenden Proben bzw. durch Verdünnen der Präparate mit dem Weißstandard kann der Anteil der regulären Reflexion auch in Bereichen stärkerer Absorption so weit eliminiert werden, daß er innerhalb der Meßgenauigkeit ohne Einfluß auf die erhaltenen Spektren ist (24,25,26,27,28).

Bei den durchgeführten Messungen mußte jedoch bezüglich der Korngröße der zu vermessenden Präparate ein Kompromiß geschlossen werden. Die Zerkleinerung der getemperten Präparate auf eine Korngröße $< 33 \mu$ führte zu einer deutlichen Abnahme der gemessenen Lichtempfindlichkeit. Diese Abnahme kann damit erklärt werden, daß das Fe_2O_3 in den Präparaten nicht homogen verteilt ist, sondern nur in Oberflächenbereichen der TiO_2 -Kristallite eingebaut ist und beim Zermahlen reines, nicht lichtempfindliches TiO_2 freigelegt wird. Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß die lichtempfindlichen Zentren beim Zermahlen zerstört werden.

Bei der Verwendung von aufgerauchtem, sehr feinteiligem MgO als Weißstandard und von Meßpräparaten der Siebfraktion 33-68 μ werden aufgrund des unterschiedlichen Reflexionsverhaltens nur bedingt richtige Absorptionsspektren erhalten. Auf die gemessene Lichtempfindlichkeit bleibt diese Fehlerquelle jedoch ohne Einfluß, da sich bei der Subtraktion der Anregungs- von den Grundremissionsspektren diese Fehler herausheben.

In den Tabellen 18 - 34 sind die Maxima der Lichtempfindlichkeitskurven mit den dazugehörigen Wellenlängen in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur für alle untersuchten Versuchsreihen zusammengestellt.

Tabelle 18

Fe-0,05

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
639	0,0	-	884	1,2	500	933	2,8	490
681	0,6	510	902	1,0	500	952	7,1	500
684	0,0	-	903	1,8	490	962	5,2	500
749	0,2	500	910	1,9	510	973	6,4	490
751	0,4	500	917	1,4	490	975	4,0	490
800	0,6	500	919	3,2	490	1019	4,1	510
850	0,9	500	927	1,5	490	1041	2,5	520
875	0,7	510						

Tabelle 19

Fe-0,10

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
565	0,0	-	845	2,6	490	939	7,8	490
633	0,5	490	858	2,9	500	953	11,0	490
656	1,0	510	890	2,9	490	959	10,0	500
682	0,0	-	894	3,3	500	962	9,0	490
731	0,6	510	898	4,4	490	963	10,1	500
764	1,5	490	906	5,4	510	990	9,1	500
764	1,5	510	927	6,5	490	1001	8,5	500
786	2,0	510	927	5,4	490	1059	2,3	530

Tabelle 20

Fe-0,15

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
582	0,8	490	857	2,8	510	954	8,5	510
632	0,0	-	870	2,9	500	954	7,8	490
662	1,3	500	876	3,2	490	963	8,7	490
730	1,0	510	881	3,9	490	972	14,7	500
750	2,0	510	897	3,9	500	976	13,9	500
774	2,1	490	917	5,4	490	1023	3,9	520
802	2,9	510	925	6,2	490	1031	5,3	530
831	2,1	510	934	6,9	500	1061	2,5	550
839	3,4	500						

Tabelle 21

Fe-0,20

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
564	0,3	490	940	8,0	500	985	16,5	510
629	0,0	-	951	9,3	500	986	13,4	500
638	0,7	500	956	11,7	500	989	13,3	490
660	1,4	490	962	15,6	490	989	15,2	500
705	2,3	490	963	12,8	500	990	12,9	490
743	0,9	500	964	11,5	490	990	10,5	490
778	2,5	490	968	14,7	500	998	7,4	510
815	3,4	500	970	10,6	490	998	10,3	510
828	3,5	510	971	19,6	500	1000	11,2	510
860	3,8	500	972	14,1	500	1003	14,7	500
884	4,6	510	973	17,0	480	1006	7,4	540
893	5,8	500	977	15,8	520	1014	6,8	530
901	5,8	490	979	12,7	490	1016	5,7	540
902	4,9	490	983	13,4	500	1017	5,6	540
903	6,6	490	983	15,0	500	1033	5,0	530
903	6,0	500	984	15,7	490	1080	2,9	550
931	9,7	490	985	15,3	500			

Tabelle 22

Fe-0,25

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
560	0,7	490	850	5,1	490	916	11,9	490
638	1,0	490	870	5,3	500	930	13,9	490
641	0,0	-	875	7,5	500	931	15,6	500
654	0,6	500	888	9,0	500	936	13,5	490
730	0,9	500	890	7,2	490	954	16,9	500
748	2,9	510	897	8,3	490	969	13,0	500
765	2,7	490	904	10,6	490	986	14,6	490
792	3,6	490	914	11,6	500	1058	2,6	550

Tabelle 23

Fe-0,30

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
627	0,7	500	813	3,6	490	920	10,9	500
628	0,5	490	858	5,0	500	933	10,1	490
653	1,3	490	862	4,5	490	934	14,9	500
662	0,8	490	880	6,8	490	938	11,3	490
738	1,6	510	880	6,2	500	946	11,8	500
740	2,8	490	890	7,6	490	968	17,2	490
770	2,8	490	898	7,1	500	988	13,9	490
806	3,5	510	915	9,3	500	1040	2,5	550

Tabelle 24

Fe-0,35

Temp. °C	$\Delta \rho$ %	λ nm	Temp. °C	$\Delta \rho$ %	λ nm	Temp. °C	$\Delta \rho$ %	λ nm
610	0,7	510	813	3,2	490	907	10,4	490
610	0,9	490	841	6,3	490	918	12,0	490
637	0,7	510	852	7,0	490	933	15,2	500
652	1,1	500	866	9,2	490	949	12,8	510
726	1,0	490	879	9,9	510	962	16,5	500
747	1,3	500	880	8,5	500	968	15,8	490
771	3,1	500	896	10,5	490	984	17,5	490
804	4,4	510	901	10,4	500	1054	2,0	600

Tabelle 25

Fe-0,40

Temp. °C	$\Delta \rho$ %	λ nm	Temp. °C	$\Delta \rho$ %	λ nm	Temp. °C	$\Delta \rho$ %	λ nm
604	0,0	-	808	4,9	510	912	10,9	490
661	0,8	490	847	7,1	490	922	12,5	500
674	0,7	500	864	8,5	490	935	12,2	490
719	0,9	490	870	9,8	490	947	17,0	500
750	1,2	510	870	8,9	500	964	19,0	510
760	2,8	500	895	10,6	500	990	17,7	500
783	3,2	500	903	9,5	490	1003	10,7	520
803	4,6	490	912	12,4	500	1047	2,4	600

Tabelle 26

Fe-0,45

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
655	0,0	-	858	10,3	490	925	14,4	490
670	0,5	490	861	10,5	490	937	14,9	490
706	0,8	510	876	12,0	500	937	18,8	500
739	1,7	490	887	12,2	500	963	20,1	510
779	3,5	490	900	13,1	490	968	21,8	500
783	5,0	490	901	14,8	500	983	10,9	510
803	4,2	500	917	15,6	500	1061	2,7	600
839	6,8	500	919	13,1	490			

Tabelle 27

Fe-0,50

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
651	0,8	490	847	7,9	500	915	14,5	490
670	0,5	490	848	8,0	500	924	15,1	490
704	1,3	500	852	8,3	500	948	17,1	510
743	1,4	510	871	9,3	490	959	19,0	510
780	3,7	510	885	12,2	500	974	18,5	500
780	4,0	510	893	11,9	510	1013	9,2	540
797	4,7	490	902	12,5	500	1067	2,9	600
830	5,8	500	903	12,1	510			

Tabelle 28

Fe-0,60

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
610	0,0	-	832	6,2	500	905	12,2	500
622	0,0	-	843	8,4	500	931	13,7	500
654	0,0	-	857	8,8	500	947	14,7	510
712	1,5	490	857	8,5	500	952	19,4	510
738	1,8	510	861	9,3	510	968	20,8	510
782	3,5	500	892	12,0	500	976	7,9	530
796	5,1	490	897	12,5	500	1010	7,6	540
802	4,1	490	904	12,2	500	1072	2,5	600

Tabelle 29

Fe-0,70

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
655	0,6	500	803	4,2	490	889	14,1	500
667	0,6	500	812	6,5	490	906	15,2	510
725	1,8	510	830	7,2	510	921	18,3	510
751	2,0	510	847	10,0	490	950	17,0	500
760	2,7	500	861	10,5	510	950	20,1	510
761	3,4	500	861	12,9	510	955	19,2	510
770	3,4	500	878	13,9	510	966	19,5	510
797	4,7	500	880	12,7	500	1020	3,9	550

Tabelle 30

Fe-0,80

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
651	0,0	-	811	5,0	500	920	16,4	510
676	0,8	510	829	8,2	520	931	18,8	520
710	0,9	510	843	11,0	520	935	18,3	510
723	1,3	500	871	11,7	510	947	16,0	510
743	2,1	500	874	12,7	520	970	18,4	520
758	3,0	510	875	13,4	510	970	19,8	520
765	3,2	510	884	12,7	510	976	17,9	520
779	4,5	520	891	15,3	510	1014	7,6	540
803	5,9	500	892	14,7	530	1028	3,2	600

Tabelle 31

Fe-0,90

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
654	0,0	-	812	9,0	520	920	17,8	520
670	0,0	-	828	11,5	520	932	20,0	520
718	1,2	530	838	9,9	520	947	15,1	540
740	2,2	520	862	14,2	520	967	19,4	530
757	4,8	540	874	13,9	520	976	18,0	510
775	4,7	550	886	14,2	520	992	17,0	520
793	6,0	550	887	14,6	530	993	15,5	540
797	7,1	550	889	14,6	530	1020	4,0	600
810	5,5	540	898	15,6	540			

Tabelle 32

Fe-1,00

Temp. °C	Δf %	λ nm	Temp. °C	Δf %	λ nm	Temp. °C	Δf %	λ nm
665	0,3	530	816	8,1	550	926	17,9	510
667	0,0	-	836	12,1	530	936	19,5	520
712	0,7	530	846	13,3	540	942	16,7	540
713	1,8	550	853	14,8	520	953	19,0	520
736	1,1	520	877	16,1	530	980	19,2	530
764	4,9	550	879	15,6	540	983	18,2	550
778	5,4	530	879	14,8	520	1002	14,9	540
793	6,2	540	887	16,3	540	1022	3,0	600
796	8,0	550	897	15,1	540	1109	2,0	600
816	10,3	540						

Tabelle 33

Fe-2,00

Temp. °C	Δf %	λ nm	Temp. °C	Δf %	λ nm	Temp. °C	Δf %	λ nm
647	0,0	-	848	18,6	625	973	7,9	625
657	0,0	-	856	18,4	650	978	5,9	625
675	0,3	625	857	17,8	600	1001	3,3	600
695	0,0	-	880	17,9	625	1024	1,1	650
714	3,3	600	885	18,1	600	1049	0,9	625
755	4,3	650	886	17,8	625	1066	1,3	625
778	6,4	650	892	11,5	650	1113	0,8	625
806	13,4	625	920	11,5	625	1239	1,5	675
812	14,0	625	941	11,5	625			

Tabelle 34

Fe-2,50

Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm	Temp. °C	Δg %	λ nm
646	0,0	-	843	17,1	625	974	7,0	625
663	1,7	650	850	17,7	625	974	4,7	600
667	0,0	-	859	18,8	625	990	2,6	625
695	0,6	625	884	16,1	625	1023	1,1	650
723	4,4	625	884	15,5	625	1063	0,5	650
745	4,8	600	895	12,4	625	1068	1,7	625
779	9,9	650	897	15,6	625	1121	0,8	650
807	16,2	625	912	12,4	625	1212	0,1	650
807	15,7	650	939	10,7	625			

6 Röntgenanalytische Untersuchungen

Die Festkörperreaktion zwischen Fe_2O_3 und TiO_2 in der Anatas-modifikation wird bei höheren Temperaturen ($>850-950^\circ$) von der irreversiblen Strukturumwandlung Anatas $\rightarrow$ Rutil überlagert. Außerdem ist entsprechend der Untersuchungen von J.P. Wittke (10) an eisendotierten Rutilproben damit zu rechnen, daß beim Angebot größerer Eisenkonzentrationen ($>1 \text{ At.}\%$) Reaktionsprodukte entstehen, die neben der Anatas- und/oder Rutil-modifikation noch Eisen(III)-titanat enthalten. Da das analytische Verfahren zur Ermittlung des Eiseneinbaus keine Aussagen über die Strukturveränderungen in den Proben während der Festkörperreaktion zuläßt, ist es notwendig, diese Veränderungen röntgenanalytisch zu verfolgen.

Das Auftreten einer neuen Phase im Reaktionsprodukt macht sich im Erscheinen neuer Beugungsinterferenzen im Röntgendiagramm bemerkbar. In der Tabelle 35 sind die stärksten Interferenzen für Anatas ($Z = 4$), Rutil und Pseudobrookit zusammengestellt.

Tabelle 35

Phase	d	2Θ CuK α	hkl	rel. Int. %
Anatas	3,51	25,4	(101)	100
Anatas	2,336	38,5	(112)	9
Rutil	3,245	27,5	(110)	100
Pseudobrookit	3,483	25,5	(220)/(101)	100
Pseudobrookit	2,748	32,5	(230)	80

Für die Auswertung der Röntgenbeugungsspektren werden folgende koinzidenzfreien Reflexe verwendet: für Anatas (112) ($2\theta = 38,5^\circ$), für Rutil (110) ($2\theta = 27,5^\circ$) und für Pseudobrookit (230) ($2\theta = 32,5^\circ$).

Die Strukturumwandlungen lassen sich entweder durch Filmaufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren oder auf röntgendiffraktometrischem Wege verfolgen.

Die Auswertung der Filmaufnahmen gestaltet sich recht schwierig, da die auftretende Untergrundschwärzung infolge der Fluoreszenzanregung des Eisens durch Absorption der verwendeten $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung das Erkennen neuer schwacher Interferenzlinien erschwert. Eine verbesserte Auswertung ermöglicht das röntgendiffraktometrische Verfahren, bei dem die aufgrund der ionisierenden Wirkung der gebeugten Röntgenstrahlen am Zählrohr entstehenden Impulse verstärkt über einen Mittelwertmesser auf einen Kompensographen als Registriereinheit übertragen werden. Hierbei wird die Titanfluoreszenz infolge der starken Abhängigkeit der Quantenausbeute des Zählrohres von der Wellenlänge weniger wirksam, und außerdem kann die Fluoreszenzanregung des Eisens durch Verwendung eines nachgeschalteten Monochromators weitgehend ausgeschaltet werden.

Auf eine quantitative Auswertung der Röntgenbeugungsspektren wird verzichtet, da sie nur dann brauchbare Ergebnisse liefert, wenn die zu untersuchenden Proben und die verwendeten Eichsubstanzen identische Eigenschaften (Korngröße, Homogenität, Absorptionsverhalten usw.) besitzen. Diese Voraussetzung ist bei den vorliegenden Versuchen nicht erfüllbar, da in den

untersuchten Präparaten der Rutil langsam aus dem Anatas entsteht (Umhüllung) und erst mit steigender Temperatur gut durchkristallisiert, während in den Eichmischungen gut kristallisierte Anatas- und Rutil-Partikel nebeneinander vorliegen. Außerdem ist damit zu rechnen, daß die Reflexions- und Streuungsanteile der gebeugten Röntgenstrahlung bei der Untersuchung der Proben und der Eichsubstanz verschieden groß sind.

Analoge Überlegungen verbieten auch die quantitative röntgendiffraktometrische Bestimmung des während der Festkörperreaktion gebildeten Eisen(III)-titanats, wobei außerdem noch hinzukommt, daß es trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, absolut reinen, für die Herstellung von Eichmischungen verwendbaren Pseudobrookit zu isolieren.

Da anzunehmen ist, daß die Anatas-Rutil-Umwandlung mit steigender Reaktionstemperatur stetig verläuft, reicht es aus, nur den Beginn und das Ende der Umwandlung festzulegen.

In der Tabelle 36 sind die Begrenzungen der Anatas-Rutil-Umwandlung und der Beginn der Pseudobrookit-Bildung zusammengestellt.

Tabelle 36

Probe	Beg. Umw. °C	Ende Umw. °C	Verb. Bldg. °C	Probe	Beg. Umw. °C	Ende Umw. °C	Verb. Bldg. °C
Fe-0,05	950	1070	-	Fe-0,50	920	1050	-
Fe-0,10	940	1040	-	Fe-0,60	920	1040	-
Fe-0,15	950	1060	-	Fe-0,70	910	1030	-
Fe-0,20	950	1060	-	Fe-0,80	900	1030	-
Fe-0,25	940	1050	-	Fe-0,90	900	1030	-
Fe-0,30	930	1040	-	Fe-1,00	890	1050	-
Fe-0,35	930	1050	-	Fe-2,00	850	1020	655
Fe-0,40	920	1040	-	Fe-2,50	850	1020	660
Fe-0,45	920	1050					

7 Graphische Darstellung und Beschreibung der Meßergebnisse

7.1 Graphische Darstellung der Meßergebnisse

In den Abb. 5 bis 21 sind die in den Tabellen 1 bis 34 und 36 aufgeführten Meßdaten graphisch dargestellt.

Die mit I gekennzeichneten Kurven stellen die Eiseneinbaukurven dar; mit II sind die Kurven maximaler Lichtempfindlichkeit $\Delta\varphi$ bezeichnet. Die Verschiebungen der Maxima in den Lichtempfindlichkeitskurven in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur werden durch die Kurven III veranschaulicht. Die beiden zur Ordinate parallel verlaufenden, durchgehend gezeichneten Geraden bezeichnen die Begrenzungen der Anatas-Rutil-Umwandlung, wobei B den Beginn und E das Ende der Umwandlung angibt. Die in den Abb. 20 und 21 parallel zur Ordinate verlaufenden, gestrichelt gezeichneten Geraden bezeichnen die Proben, in deren Röntgenspektrum das erste Auftreten von Pseudobrookit-Interferenzen beobachtet wird.

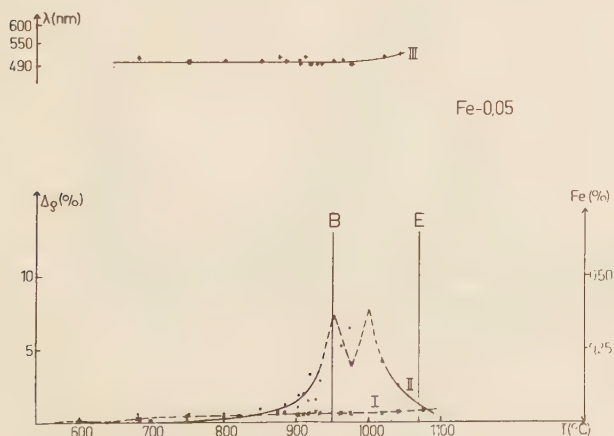


Abb. 5

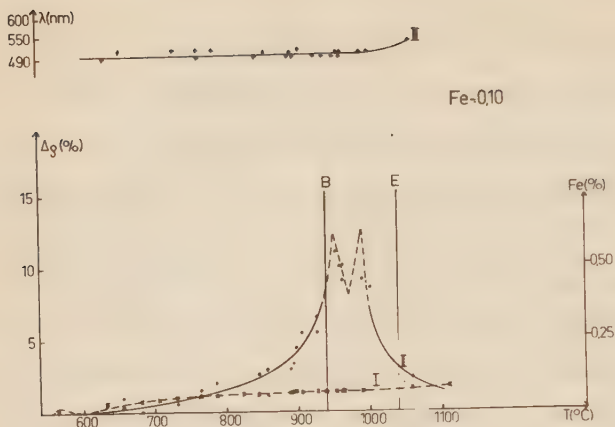


Abb. 6

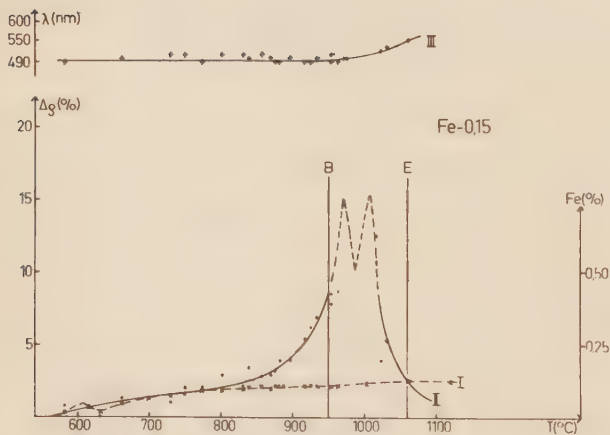


Abb. 7

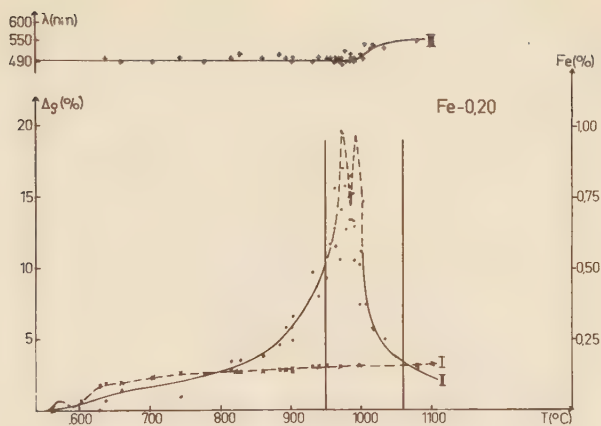


Abb. 8

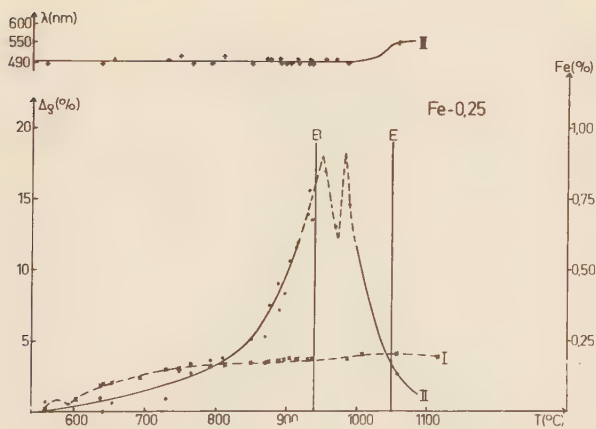


Abb. 9

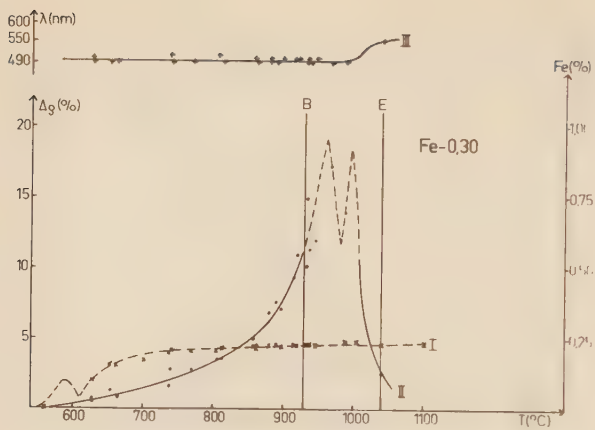


Abb. 10

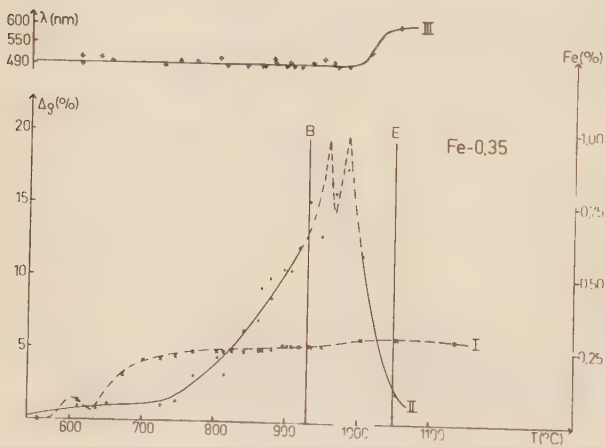


Abb. 11

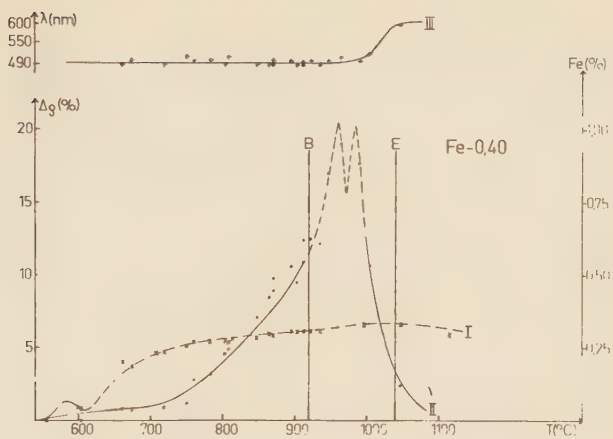


Abb. 12

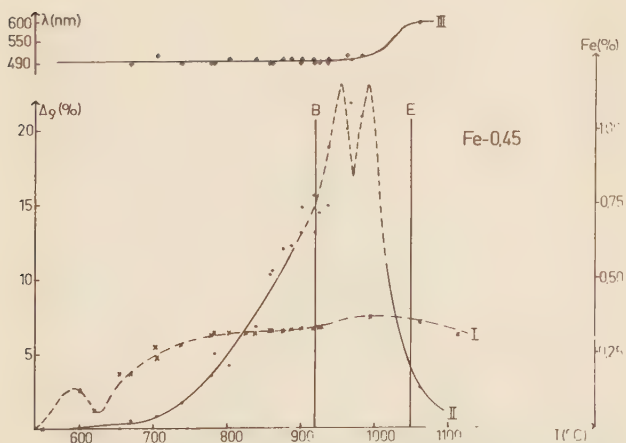


Abb. 13

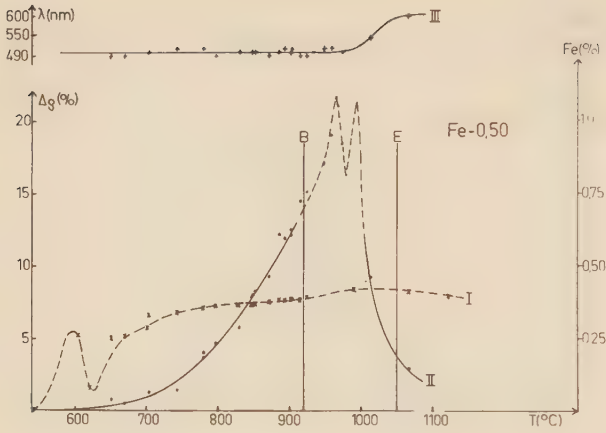


Abb. 14

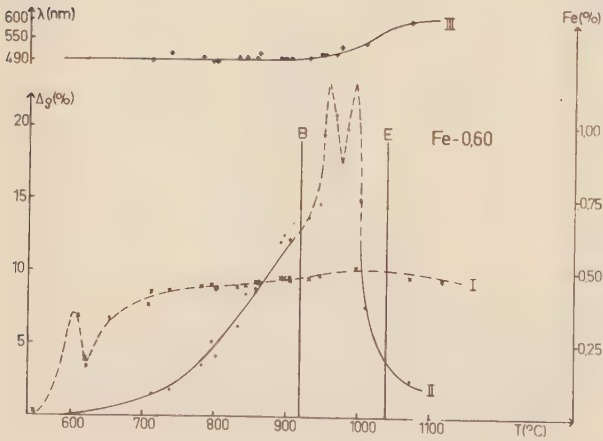


Abb. 15

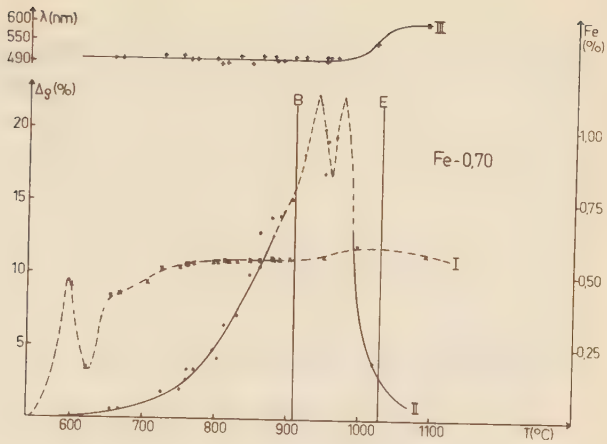


Abb. 16

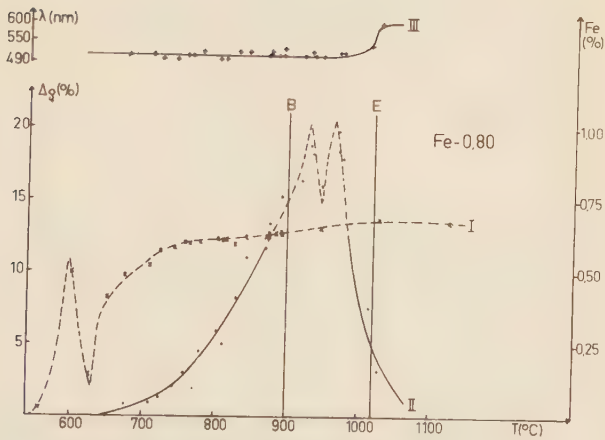


Abb. 17

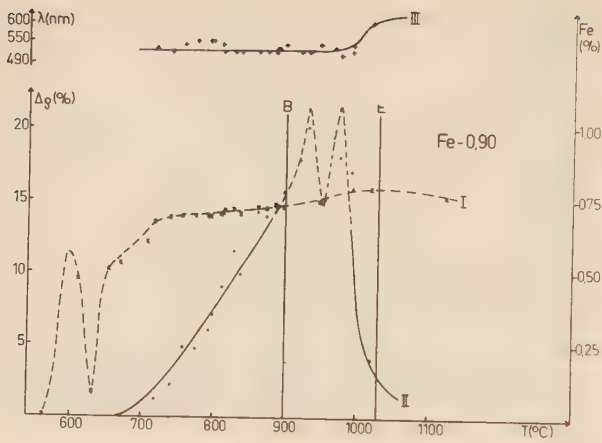


Abb. 18

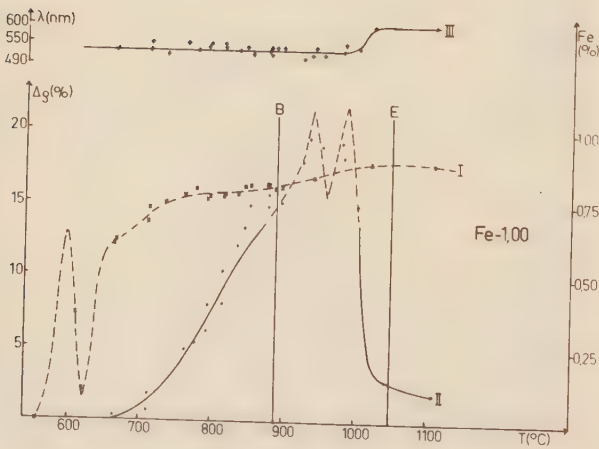


Abb. 19

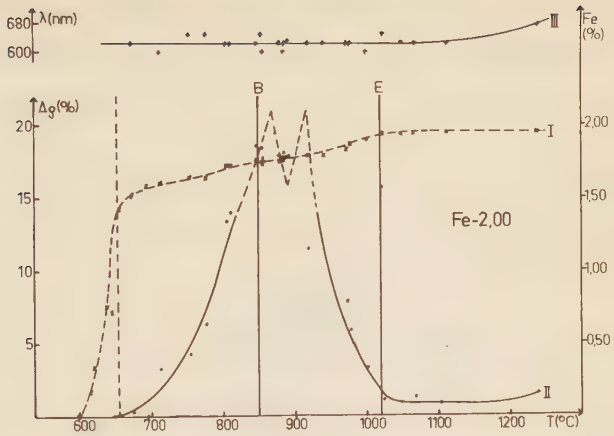


Abb. 20

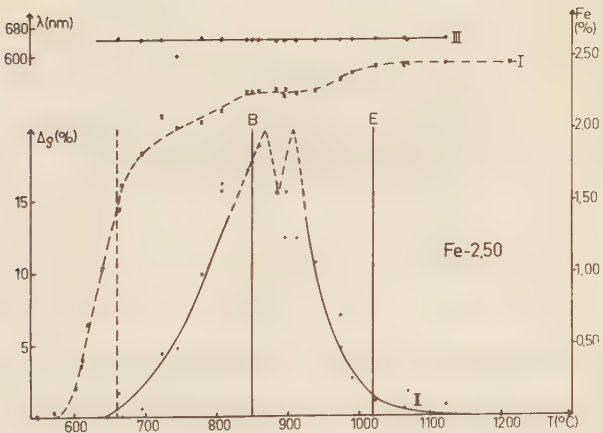


Abb. 21

Ein qualitativer Vergleich der Abbildungen zeigt deutlich den sehr ähnlichen Verlauf aller Kurvenzüge.

7.2 Abhängigkeit des Eiseneinbaus von der Vorerhitzungs- temperatur

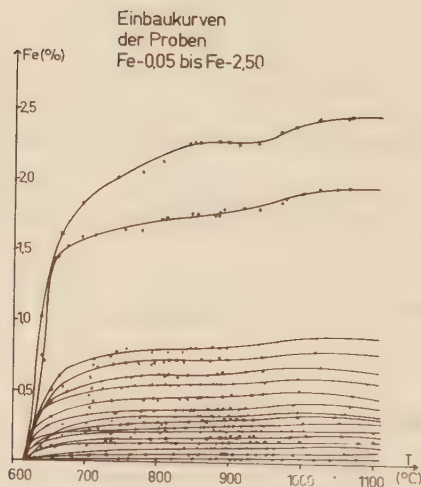


Abb. 22

Aus den Eiseneinbaukurven (Abb. 22) ist zu ersehen, daß die Menge eingebauten Eisens in Abhängigkeit vom Fe_2O_3 -Angebot stark zunimmt. Dieses Ergebnis entspricht dem schon erwähnten Ergebnis der Vorversuche und widerspricht der ursprünglichen Annahme, daß das TiO_2 nur $<0,2$ At.% Fe zu lösen vermag. Der Eiseneinbau in das TiO_2 beginnt in merklichem Maße erst bei Temperaturen zwischen 600 und 650°. Die einsetzende

Festkörperreaktion macht sich im steilen Anstieg der Einbaukurven bemerkbar. Oberhalb $700-800^{\circ}$ knicken die Kurven schließlich ab und verlaufen zunächst annähernd parallel zur Temperaturachse. Im Bereich der beginnenden Anatas-Rutil-Umwandlung wird ein erneuter geringer Anstieg in den Eiseneinbaukurven beobachtet. Anschließend verlaufen die Einbaukurven wieder nahezu waagrecht. Bei Temperaturen oberhalb 1050° nimmt die Menge an eingebautem Eisen geringfügig ab, was auf eine Phasentrennung und Ausscheidung von Fe_2O_3 hindeuten könnte. Auffallend ist, daß bei allen untersuchten Versuchsreihen kein vollständiger Einbau des zur Verfügung stehenden Eisen(III)-oxids erreicht wird.

Das dem steilen Kurvenanstieg bei $600-650^{\circ}$ vorgelagerte Maximum der Einbaukurve ist in den Abb. 6 bis 19 deutlich ausgeprägt. Dieses Maximum steht wahrscheinlich mit der untersuchten Festkörperreaktion zwischen TiO_2 und Fe_2O_3 in keinem direkten Zusammenhang. Es muß vielmehr angenommen werden, daß es sich hierbei um die Bildung einer thermisch instabilen Oberflächenverbindung zwischen den Zersetzungsprodukten des $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und dem TiO_2 handelt, die sich bei geringfügiger Temperatursteigerung unter Abgabe von NH_3 und SO_3 zersetzt. Die Entwicklung von SO_3 aus diesen Präparaten, bei geringer Temperatursteigerung, ist am Auftreten weißer SO_3 -Nebel zu erkennen. Außerdem werden an den Proben mit größerem Fe_2O_3 -Angebot ($>0,50$ At.% Fe) im Temperaturbereich $500-700^{\circ}$ deutliche Farbveränderungen beobachtet. Die Substanzen, die auf 500° erhitzt werden, zeigen rein weißes Aussehen. Nach der Temperung dieser Proben auf $600-650^{\circ}$

erscheinen sie mehr oder weniger bräunlich verfärbt. Bei weiterer Steigerung der Vorerhitzungstemperatur hellen sich die Proben wieder auf, um dann im Verlauf der fortschreitenden Festkörperreaktion wieder bräunliche Farbtöne anzunehmen.

7.3 Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von der Vorerhitzungstemperatur

Die Kurven maximaler Lichtempfindlichkeit zeigen untereinander einen sehr ähnlichen Verlauf. Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß in einigen Fällen (Abb. 5,7,9,10,14) der Kurvenverlauf in Analogie zu den Kurvenzügen der anderen Versuchsreihen gezeichnet worden ist, obwohl die zu geringe Zahl von Meßpunkten einen exakten Verlauf der Kurven nicht belegt. Auf eine Vervollständigung der Meßwerte muß jedoch verzichtet werden, da die Nachtemperung von Proben einer neuen Ausgangscharge wegen der geringen Reproduzierbarkeit der Meßwerte zu fehlerhaften Versuchsergebnissen führt, die den Verlauf der Kurven verfälschen. Die Ursachen für die besonders im Bereich der steilen Flanken der Maxima auftretenden Streuungen der Meßpunkte werden im folgenden noch genauer erörtert.

Der allgemeine Verlauf der Kurven maximaler Lichtempfindlichkeit zeigt, daß zunächst im Zustandsbereich des Anatas eine langsame, dann mit steigender Vorerhitzungstemperatur fortschreitend schnellere Zunahme der Lichtempfindlichkeit eintritt. Im Bereich der Anatas-Rutil-Umwandlung erreichen die Δ_3 -Kurven ihr Maximum, das in zwei Teilmaxima aufgespalten ist. Mit zunehmender Vorerhitzungstemperatur und damit verbunden steigendem Rutilgehalt der Proben nimmt die Lichtempfindlichkeit sehr schnell ab.

Zur Überprüfung der Richtigkeit des allgemeinen Verlaufs der Kurven maximaler Lichtempfindlichkeit werden bei der Versuchsreihe Fe-0,20 (Abb. 8) besonders im Bereich des Maximums eine große Zahl von Meßpunkten aufgenommen. Trotz der durch die große Streuung verursachten Ungenauigkeit bestätigen die Meßdaten den erwarteten Kurvenverlauf und im besonderen die Aufspaltung des Maximums.

Ein Vergleich der Absolutwerte der Lichtempfindlichkeit aller untersuchten Versuchsreihen zeigt, daß die Proben mit $\geq 0,20$ At.% Fe eine maximale Lichtempfindlichkeit von 20-25 % aufweisen. Die frühere Behauptung (2,3,4,7), daß die Lichtempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration bei 0,20 At.% Fe ein ausgeprägtes Maximum besitzt, kann nicht bestätigt werden. Die Versuchsergebnisse zeigen vielmehr, daß die maximale Lichtempfindlichkeit erst beim Einbau von $>2,50$ At.% Fe in das TiO_2 unter einen Wert von 20 % absinkt (Abb. 23).

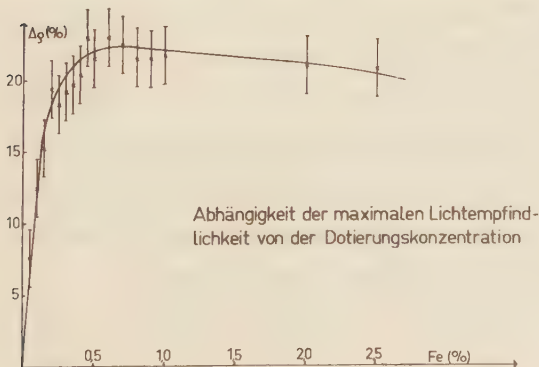


Abb. 23

Das Maximum der Lichtempfindlichkeitskurve einer Versuchsreihe verschiebt sich mit steigender Vorerhitzungstemperatur und damit verbunden steigendem Rutilgehalt zu längeren Wellenlängen. Außerdem wird eine Verschiebung mit zunehmendem Eisengehalt in gleicher Richtung beobachtet. Daraus muß geschlossen werden, daß die Lage des Lichtempfindlichkeitsmaximums im Spektrum sowohl von der Struktur der Probe als auch von ihrem Eisengehalt abhängt. Bei den Anatasproben mit $<0,70 \text{ At.\% Fe}$ liegt das Maximum der Lichtempfindlichkeitskurven bei 490-510 nm. Mit steigendem Rutilgehalt verschiebt sich das Maximum nach 550-600 nm. Für die Anatasproben mit $>0,70 \text{ At.\% Fe}$ verschiebt sich das Maximum über 550 nach 625 nm, während es bei den Rutilproben gleicher Eisenkonzentrationen nach 650-675 nm verschoben ist. Allgemein ist zu beobachten, daß die Verschiebung des Lichtempfindlichkeitsmaximums im Spektrum erst bei Proben eintritt, deren Rutilgehalt $>50 \%$ ist. Die unterschiedliche Lage der Lichtempfindlichkeitsmaxima für die Anatas- und Rutilproben ist bereits früher beschrieben worden (6,7). Die zusätzliche Verschiebung der Lichtempfindlichkeitsmaxima in Abhängigkeit vom Eisengehalt kann möglicherweise auf die etwas veränderte Form der Remissionsspektren zurückgeführt werden. Die Spektren der Proben mit einem Eisengehalt von $>1,00 \text{ At.\% Fe}$ weisen im Bereich 550-700 nm eine zusätzliche, mit steigender Eisenkonzentration zunehmend deutlichere Absorptionskante auf, deren Zuordnung bisher noch nicht möglich ist (vgl. Abb. 3 und 4).

7.4 Strukturveränderungen in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur

Der Umwandlungsbereich der Anatas- in die Rutilmodifikation erstreckt sich bei den Versuchsreihen mit $\leq 0,20$ At.% Fe von $950-1060^{\circ}$. Mit steigender Eisenkonzentration verschiebt sich der Beginn der Umwandlung zu tieferen Temperaturen. So wandeln sich die Anatasproben mit $\sim 1,00$ At.% Fe bereits bei 900° und die mit $>1,00$ At.% Fe bei 850° in Rutil um. Im Gegensatz dazu verschiebt sich das Ende der Umwandlung in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration nur geringfügig von 1060 nach 1020° . Die Verschiebung des Umwandlungsbereiches nach tieferen Temperaturen ist wahrscheinlich auf den Mineralisatoreffekt des Fe_2O_3 , der eine leichtere Umwandlung des Anatas in Rutil begünstigt, zurückzuführen. In der Abb. 24 ist die Abhängigkeit der Breite des Anatas-Rutil-Umwandlungsbereiches von der Dotierungskonzentration graphisch dargestellt. Die Abbildung zeigt deutlich die Verbreiterung des Umwandlungsbereiches sowie die Verschiebung der Umwandlung zu tieferen Temperaturen mit steigender Eisen(III)-Konzentration.

Die Bildung des Eisen(III)-titanates in den Versuchsreihen mit $2,00$ und $2,50$ At.% Fe erfolgt nicht erst, wie bisher beschrieben, im Existenzbereich des Rutils (9,10), sondern, wie die vorliegenden Untersuchungen eindeutig beweisen, auch schon im Zustandsbereich des Anatas. Die auf 655 bzw. 660° erhitzten Proben weisen in ihren Röntgenspektren deutliche Interferenzen des Pseudobrookits auf. Mit steigender Vorerhitzungstemperatur werden die (320)-Reflexe des Eisen(III)-

titanates zunehmend schmaler und besser ausgeprägt. Eine deutliche Intensitätszunahme ist jedoch nicht zu beobachten.

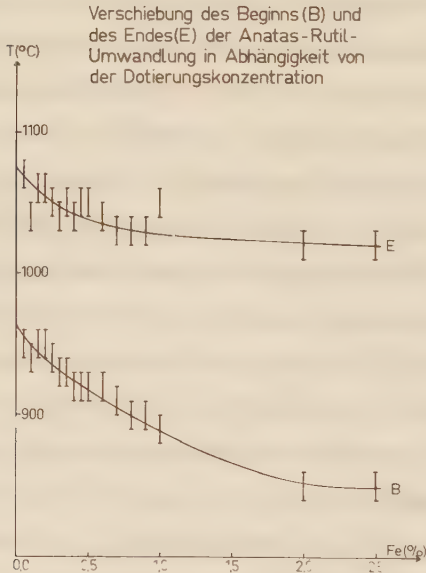


Abb. 24

7.5 Diskussion der Meßfehler und ihrer Ursachen

Die Genauigkeit aller Meßergebnisse wird in der Hauptsache von der Genauigkeit der Temperaturmessungen bestimmt. Obwohl die verwendete Temperungsmethode eine Temperaturschwankung während des Erhitzens von maximal $\pm 2^{\circ}$ garantiert, ist der Fehler der Temperaturmessung wesentlich größer, da die im freien Ofenraum gemessene Temperatur sicher nicht mit der Temperatur in der Probe identisch ist. Es ist damit zu rech-

nen, daß der Fehler der Temperaturmessung schätzungsweise $\pm 5^{\circ}$ beträgt. Bei höheren Vorerhitzungstemperaturen könnte dieser Fehler noch geringfügig größer sein.

In den Eiseneinbaukurven macht sich der Temperaturfehler kaum bemerkbar, da die Kurven, von dem engen Bereich des steilen Anstiegs abgesehen, nahezu parallel zur Temperaturachse verlaufen. Der Fehler der Eisenbestimmung ist, wie durch zahlreiche Untersuchungen bewiesen wurde (8), nicht größer als $\pm 0,01$ At.%.

Wesentlich empfindlicher gegenüber kleineren Temperaturschwankungen sind die Kurven maximaler Lichtempfindlichkeit. Da diese Kurven bei höheren Temperaturen sehr steil verlaufen, macht sich hier ein auch nur geringer Fehler in der Temperaturmessung sehr stark bemerkbar. Aufgrund der Untersuchungen von J. Oguntke (29) ist der reine Meßfehler der Lichtempfindlichkeit (apparativer Fehler und Fehler bei der Auswertung der Spektren) mit $\pm 1-2$ % anzusetzen. Diesem Fehler ist noch der Fehler der Temperaturmessung hinzuzurechnen, so daß sich insgesamt ein Fehler bei der Lichtempfindlichkeitsmessung von mindestens ± 3 % ergibt.

In der Abb. 25 ist die Kurve maximaler Lichtempfindlichkeit der Probe Fe-0,35 unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der einzelnen Meßpunkte graphisch dargestellt.

Im Bereich des Maximums der Kurven maximaler Lichtempfindlichkeit, d.h. im Anatas-Rutil-Umwandlungsbereich, sind die Abweichungen zum Teil noch größer, da hier durch dauernde Umwandlung ein stetiger Abbau und Neuaufbau von gut ausge-

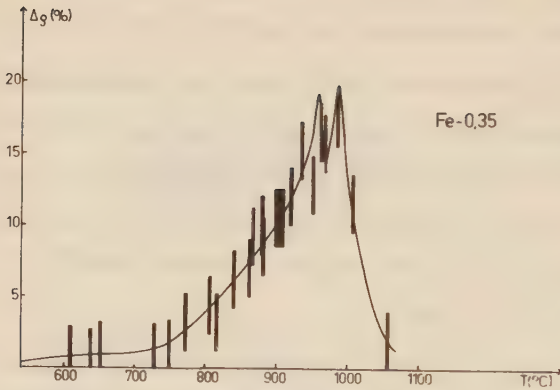


Abb. 25

bildeten Struktureinheiten erfolgt. In diesem "Unruhegebiet" macht sich der Struktureinfluß auf die Lichtempfindlichkeit so stark bemerkbar, daß die beobachteten Schwankungen nicht mehr allein mit einem Meßfehler erklärt werden können.

Die Festlegung der Begrenzungen des Anatas-Rutil-Umwandlungsbereiches sowie des ersten Auftretens von Pseudobrookit erfolgt mit einer Genauigkeit von $\pm 10^\circ$, wobei die Empfindlichkeit des röntgendiffraktometrischen Verfahrens für die Erkennung des Auftretens einer neuen Phase (Rutil, Pseudobrookit) noch nicht berücksichtigt ist.

8 Diskussion und Deutung der Versuchsergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß kristallisiertes TiO_2 in der Anatasmodifikation und Fe_2O_3 im festen Zustand bei Temperaturen $>600^\circ$ unter Bildung lichtempfindlicher Produkte reagieren. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Lichtempfindlichkeit und der Konzentration des in das TiO_2 eingebauten Eisens besteht, wie auch schon frühere Untersuchungen ergeben hatten (8), nicht. Die Versuche zeigen vielmehr, daß die Lichtempfindlichkeit der Reaktionsprodukte hauptsächlich von ihrer Struktur abhängt.

Ein wichtiges, für die Diskussion der Struktur der Reaktionsprodukte notwendiges Kriterium stellt die Löslichkeitsgrenze des Eisen(III)-oxids im Anatas dar. Die Reaktionsprodukte der Versuchsreihen Fe-0,05 bis Fe-1,00 sind, unabhängig von der Vorerhitzungstemperatur, im Zustandsbereich des Anatas stets einphasig, wobei jedoch die Möglichkeit der Bildung zusätzlicher Phasen (Oberflächenverbindungen) wegen der begrenzten Empfindlichkeit des röntgendiffraktometrischen Verfahrens zur Erkennung neuer Phasen nicht ohne weiteres auszuschließen ist. Eine deutliche Veränderung der röntgendiffraktometrisch bestimmten Beugungsinterferenzen wird weder in ihrer Größe noch in ihrer Lage beobachtet. Daraus ist zu schließen, daß in den Reaktionsprodukten die Struktur des Anatas unverändert erhalten geblieben ist. In den beiden Versuchsreihen Fe-2,00 und Fe-2,50 werden bei Vorerhitzungstemperaturen >655 bzw. $>660^\circ$ Reaktionsprodukte erhalten, die neben der Phase mit Anatasstruktur noch Eisen(III)-titanat enthalten. Der Eisengehalt

der auf 655° erhitzten Probe der Versuchsreihe Fe-2,00 wird analytisch zu 1,42 At.% Fe bestimmt. Die auf 660° vorerhitzte Probe der Versuchsreihe Fe-2,50 enthält 1,46 At.% Fe eingebaut. Der Mittelwert von 1,44 At.% Fe stellt somit offensichtlich die Löslichkeitsgrenze des Fe_2O_3 im TiO_2 in der Anatasmodifikation dar. Die Löslichkeit von Fe_2O_3 in Rutil wurde von Wittke (10) mittels röntgendiffraktometrischer Messungen bestimmt. Mit steigender Temperatur ($800-1350^{\circ}$) nimmt danach die maximale Löslichkeit von 1 auf 3 At.% Fe zu. Diese Zunahme kann jedoch nur mit dem Vorliegen einer Schottky-Fehlordnung erklärt werden. Dieser Fehlordnungstyp müßte sich bei genügend großer Beweglichkeit der Ionen in einer meßbaren Ionenleitfähigkeit bemerkbar machen. Bisher ist aber in Rutilproben stets nur Elektronenleitung festgestellt worden.

Für die Diskussion der Struktur der Reaktionsprodukte der Festkörperreaktion zwischen TiO_2 (Anatas) und Fe_2O_3 müssen also zwei durch die Löslichkeitsgrenze getrennte Bereiche betrachtet werden:

1. der einphasige Bereich mit Eisengehalten $< 1,44$ At.% Fe und
2. der zweiphasige Bereich mit Eisengehalten $> 1,44$ At.% Fe.

Bevor jedoch die Struktur der Reaktionsprodukte genauer diskutiert wird, soll auf die Struktur des Anatas näher eingegangen werden.

Das idealisierte tetragonale Anatasgitter kann als Steinsalzgitter aufgefaßt werden, in dem längs der Würfelkante jedes zweite Kation fehlt. Dadurch entstehen Gitterlücken, die sich

in jeder vierten Schicht wiederholen. Die Gitterlücken stellen in bezug auf das Anatasgitter oktaedrische Zwischengitterplätze dar. Die größten bzw. kleinsten O-O-Abstände in den Zwischengitterplätzen sind bereits früher zu $\sim 2,8$ bzw. $\sim 1,0$ Å abgeschätzt worden (8).

Das als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen verwendete TiO_2 in der Anatasmodifikation besitzt jedoch sicherlich keine ideale Gitterstruktur. Es muß vielmehr mit einer durch atomare Fehlordnung bedingten Realstruktur gerechnet werden. In der Literatur finden sich bisher keine Angaben über die Fehlordnung von Anatas. Alle veröffentlichten Versuchsergebnisse beziehen sich ausschließlich auf TiO_2 in der Rutilmodifikation.

Für die Reaktionsprodukte der Festkörperreaktion zwischen Anatas und Fe_2O_3 bei Verwendung von Eisenkonzentrationen $< 1,44$ At.% Fe ist aufgrund ihrer Einphasigkeit auf die Bildung von Mischkristallen zu schließen. Grundsätzlich bestehen zwei verschiedene Möglichkeiten der Mischkristallbildung:

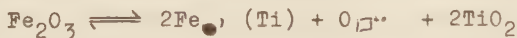
1. Bildung eines Einlagerungsmischkristalls und
2. Bildung eines Substitutionsmischkristalls.

Bei der Diskussion, welcher der beiden Mischkristalltypen im vorliegenden Fall ($\text{Anatas/Fe}_2\text{O}_3$) gebildet wird, müssen zwei wichtige Kriterien berücksichtigt werden. Einerseits muß der im Anatasgitter vorhandene, für den Einbau der Fremdionen geeignete Raum annähernd dem Platzbedarf des einzubauenden Ions entsprechen, und andererseits muß die Elektroneutralität in den Reaktionsprodukten gewahrt werden.

Bei der Bildung eines Einlagerungsmischkristalls erfolgt der Einbau der Fe^{3+} -Ionen auf den Zwischengitterplätzen des Anatas. Da für den Durchmesser eines Fe^{3+} -Ions ein Wert von $1,30 \text{ \AA}$ anzusetzen ist, der kleinste O-O-Abstand im Zwischengitterplatz jedoch nur $1,0 \text{ \AA}$ beträgt, sollte sich der Einbau der Fe^{3+} -Ionen auf den Zwischengitterplätzen in einer Aufweitung des Anatasgitters bemerkbar machen. Die Gitteraufweitung müßte eine Verschiebung der Röntgenbeugungsinterferenzen des Anatas zur Folge haben. Solche Verschiebungen werden jedoch nicht beobachtet. Elektroneutralität im Einlagerungsmischkristall kann auf zwei Wegen erreicht werden. Entweder wird die durch den Einbau von Fe^{3+} -Ionen auf Zwischengitterplätzen verursachte überschüssige Ladung durch Einführung negativer oder Abzug positiver Ladung kompensiert. Die Einführung zusätzlicher negativer Ladung könnte durch Einbau von Oxidsauerstoff in den Anatas herbeigeführt werden. Da jedoch im Anatasgitter keine positiv geladenen Leerstellen vorhanden sind, in die der negativ geladene Oxidsauerstoff eingebaut werden könnte, muß diese Art der Ladungskompensation ausgeschlossen werden. Der Abzug positiver Ladung aus dem Anatasgitter ließe sich durch Entfernung von Ti^{4+} -Ionen erreichen. Die Gesamtladung der verdrängten Ti^{4+} -Ionen müßte dabei der Ladung der auf Zwischengitterplätzen eingebauten Fe^{3+} -Ionen entsprechen. Dadurch würden im Einlagerungsmischkristall Leerstellen im Kationenteilgitter entstehen. Die Kationenleerstellen könnten dann die auf Zwischengitterplätzen befindlichen Fe^{3+} -Ionen einfangen und so zur Ausbildung eines Substitutionsmischkristalls führen. Ob diese Einbaumöglichkeit tatsächlich

realisierbar ist, kann bisher noch nicht beurteilt werden, wenn auch Wittke (20) bei der Diskussion des Einbaus von Fe_2O_3 in Rutil eine zwischenzeitliche Besetzung von Zwischen-gitterplätzen durch Fe^{3+} -Ionen für gegeben ansieht.

Die Reaktion von Anatas und Fe_2O_3 unter Bildung von Substitutionsmischkristallen würde zur teilweisen Ersetzung der Ti^{4+} -Ionen durch Fe^{3+} -Ionen führen. Sterische Gründe sprechen nicht gegen diesen Austausch, da die Ionenradien beider Ionen angenähert gleich groß sind (Fe^{3+} : 0,65 Å, Ti^{4+} : 0,68 Å). Die aus dem Wirtsgitter verdrängten Ti^{4+} -Ionen würden im Verlauf der Festkörperreaktion an der Oberfläche der Probe ankristallisieren. Die Elektroneutralität der entstehenden Mischkristalle kann auf einfache Weise gewahrt werden. Die Substitution von zwei Ti^{4+} -Ionen des Anatasgitters durch die zwei Fe^{3+} -Ionen des Fe_2O_3 führt formal zu einer Verdrängung von vier O^{2-} -Ionen des Anatas und den Einbau der drei O^{2-} -Ionen des Fe_2O_3 . Dadurch entsteht beim Einbau von einem Molekül Fe_2O_3 in den Anatas eine doppelt positiv geladene Sauerstoffleerstelle im Substitutionsmischkristall. Dieser Vorgang läßt sich durch folgende Einbaugleichung veranschaulichen:



Daß es sich bei der Einbaureaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, geht auch daraus hervor, daß es bei keiner der untersuchten Versuchsreihen gelang, das gesamte durch Angebot zur Verfügung stehende Fe_2O_3 in das TiO_2 einzubauen.

Ein Einbau von steigenden Fe^{3+} -Mengen auf Ti^{4+} -Gitterplätzen bewirkt, wie die vorangegangenen Überlegungen zeigen, ein zunehmend größer werdendes Sauerstoffdefizit im dotierten Anatas.

Legt man den von Straumanis (14) für die Rutilmodifikation ermittelten Wert für die untere Stabilitätsgrenze bei den Betrachtungen des Stabilitätsbereiches für die Anatasmodifikation zu Grunde, so würde sich der Anatas bei einem relativen Sauerstoffdefizit von 0,85 At.% O in eine neue Phase umwandeln. Geht man bei diesen Betrachtungen weiterhin von ideal aufgebautem Anatas aus, so müßte beim Einbau von 1,7 At.% Fe in den Anatas, entsprechend einem Sauerstoffunterschuß von 0,85 At.% O, eine Umwandlung des Anatasgitters erfolgen.

In den vorliegenden Untersuchungen wird festgestellt, daß sich der verwendete Anatas bei Einbau von 1,44 At.% Fe, entsprechend einem Sauerstoffdefizit von 0,72 At.% O, teilweise in eine neue Phase umwandelt. Die Diskrepanz zwischen dem erwarteten und dem tatsächlich bestimmten Wert für die untere Grenze des Stabilitätsbereiches der Anatasmodifikation ist überraschenderweise relativ gering. Hierbei muß noch berücksichtigt werden, daß bei den gemachten Überlegungen keine Angaben über die Genauigkeit des von Straumanis ermittelten Wertes für die untere Grenze der Stabilität des TiO_2 enthalten sind. Außerdem erscheint es unwahrscheinlich, daß der Stabilitätsbereich des TiO_2 in der Anatas- und Rutilmodifikation identisch ist, da ja das Anatasgitter an sich schon weniger stabil als das Rutilgitter ist.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß die Festkörperreaktion zwischen TiO_2 in der Anatasmodifikation und Fe_2O_3 im Bereich $<1,44 \text{ At.}\%$ Fe unter Bildung von Substitutionsmischkristallen mit Anatasstruktur verläuft. Der Einbau von Fe^{3+} -Ionen auf Ti^{4+} -Gitterplätzen des Anatas wird von der Schaffung positiv geladener Leerstellen im Sauerstoffteilgitter begleitet. Beim Einbau von $>1,44 \text{ At.}\%$ Fe in den Anatas wird das Gitter wegen des zu großen Sauerstoffdefizits instabil und lagert sich unter Ausscheidung einer Eisen(III)-titanat-Phase um. Die Bildung von Eisen(III)-titanat im System $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ entspricht somit dem Übergang des reinen TiO_2 in eine sauerstoffärmere Phase. Interessanterweise kristallisieren Pseudobrookit und die sauerstoffärmere Phase der Zusammensetzung Ti_3O_5 im gleichen Kristalltyp mit sehr ähnlichen Elementarzellenparametern.

Die Bildung eines Substitutionsmischkristalls bei der Reaktion zwischen TiO_2 und Fe_2O_3 steht auch mit der bereits zitierten Regel (15,16) in Übereinstimmung, die besagt, daß Kationen mit einem Ionenradius von $<0,73 \text{ \AA}$ auf Ti^{4+} -Gitterplätzen in das TiO_2 eingebaut werden, während Kationen mit einem Ionenradius von $>0,73 \text{ \AA}$ auf Zwischengitterplätzen untergebracht werden.

Über den Mechanismus der untersuchten Festkörperreaktion lassen sich bisher keine Aussagen machen, da keine experimentellen kinetischen oder kalorischen Daten für die Reaktion vorliegen.

In Anlehnung an die Überlegungen von Wittke (20) über den

Diffusionsmechanismus von Fe_2O_3 in Rutil kann vermutet werden, daß die Fe^{3+} -Ionen über die Zwischengitterplätze im Anatas diffundieren. Eine erhebliche Schwierigkeit bei diesem Deutungsversuch bereitet jedoch die Tatsache, daß die Zwischengitterplätze im Anatas im Gegensatz zu denen im Rutil nicht kettenförmig hintereinander angeordnet sind, sondern jeder Zwischengitterplatz seitlich versetzt hinter dem vorhergehenden liegt. Als Hinweis für die Richtigkeit des vorgeschlagenen Diffusionsmechanismus unter Beteiligung der Zwischengitterplätze könnte die Tatsache angesehen werden, daß die Lichtempfindlichkeit der dotierten Anatasproben erst auftritt, wenn bereits der größte Teil des zur Verfügung stehenden Fe_2O_3 in das TiO_2 eingebaut ist. Unter der Voraussetzung, daß die Lichtempfindlichkeit an das Vorliegen der zweifach positiv geladenen Sauerstoffleerstellen im Anatas gebunden ist, kann die Lichtempfindlichkeit erst dann beobachtet werden, wenn die auf Zwischengitterplätzen lokalisierten Fe^{3+} -Kationen von Ti^{4+} -Gitterplätzen eingefangen werden. Der beobachtete Effekt, daß die Lichtempfindlichkeit erst nach dem Einbau des größten Teils des angebotenen Fe_2O_3 auftritt, kann aber auch damit erklärt werden, daß das Fe_2O_3 zunächst nur in Oberflächenbereiche der Anataskristallite eingebaut ist und erst bei weiterer Temperatursteigerung tiefer in das Anatasgitter unter Schaffung der lichtempfindlichen Zentren eindringt. Die Bildung von Oberflächenphasen aus Fe_2O_3 und Anatas kann jedoch in den aufgenommenen Röntgenbeugungsspektren nicht beobachtet werden.

Der Zusammenhang zwischen dem beobachteten photochromen Verhalten des dotierten TiO_2 und der Struktur kann bisher noch nicht gedeutet werden. Verschiedene Untersuchungen (5,6,7,8, 29,30,31,32) haben bis jetzt nur ergeben, daß lichtempfindliches TiO_2 offensichtlich nur bei Dotierung mit Kationen entsteht, deren Ladung $<+4$ ist und die außerdem einem leichten Wertigkeitswechsel unterliegen. Neben der Möglichkeit, daß die Lichtempfindlichkeit durch atomare Fehlordnung in den dotierten Produkten hervorgerufen wird, besteht zusätzlich noch die Möglichkeit, die bereits von McTaggart und Bear (5) diskutiert wurde, daß mehrdimensionale Baufehler im dotierten Produkt einen Beitrag zur Lichtempfindlichkeit liefern. Die Tatsache, daß bei allen untersuchten Versuchsreihen das Lichtempfindlichkeitsmaximum in den Bereich der Anatas-Rutil-Umwandlung fällt, scheint diese Vermutung zu bestätigen. Im Widerspruch dazu steht jedoch die Beobachtung, daß auch gut kristallisierter, rutilfreier, dotierter Anatas bereits deutlich lichtempfindlich ist.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse bezüglich der Zusammenhänge zwischen photochromem Verhalten und Struktur der dotierten TiO_2 -Präparate reichen noch nicht aus, um ein Modell für das Lichtempfindlichkeitszentrum im TiO_2 zu entwickeln.

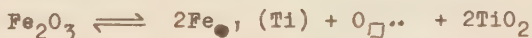
9 Zusammenfassung

Titandioxid und Eisen(III)-oxid reagieren im festen Zustand bei Temperaturen $>600^{\circ}$ unter Bildung lichtempfindlicher Produkte. Die Festkörperreaktion zwischen TiO_2 in der Anatasmodifikation und Fe_2O_3 wird im Temperaturbereich $550-1100^{\circ}$ bei Eisenkonzentrationen zwischen 0,05 und 2,50 At.% Fe untersucht. Der quantitative Verlauf der Reaktion wird mit einem früher entwickelten Verfahren zur indirekten Bestimmung des in das TiO_2 -Gitter eingebauten Eisens verfolgt. Die Lichtempfindlichkeit der Reaktionsprodukte wird mittels spektralphotometrischer Remissionsmessungen ermittelt. Zur Festlegung des Beginns und Endes von Strukturveränderungen in den Reaktionsprodukten werden röntgendiffraktometrische Messungen durchgeführt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Festkörperreaktion zwischen gut kristallisiertem Anatas und Fe_2O_3 bei Temperaturen zwischen 600 und 650° beginnt. Mit steigendem Angebot von Fe_2O_3 nimmt die Menge des während der Reaktion in den Anatas eingebauten Eisens zu, ohne daß das gesamte zur Verfügung stehende Eisen verbraucht wird. Die eisenhaltigen Reaktionsprodukte zeigen, sofern die Reaktionstemperatur im Zustandsbereich der Anatasmodifikation liegt und der Eisengehalt $<1,44$ At.% Fe beträgt, Anatasstruktur. Bei Eisengehalten $>1,44$ At.% Fe wird die Löslichkeit des Fe_2O_3 im Anatas überschritten, und es kommt zur Ausscheidung von Eisen(III)-titanat.

Die spektralphotometrisch gemessene Lichtempfindlichkeit der Reaktionsprodukte nimmt mit steigender Fe^{3+} -Konzentration und steigender Vorerhitzungstemperatur zu. Die Proben mit einem

Eisengehalt von 0,20-2,50 At.% Fe besitzen eine maximale Lichtempfindlichkeit von 20-25 %. Im Zustandsbereich der Anatasmodifikation nimmt die Lichtempfindlichkeit mit steigender Vorerhitzungstemperatur zu und erreicht ihr Maximum bei beginnender Anatas-Rutil-Umwandlung. Der Verlauf der Kurve maximaler Lichtempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur kann besonders im Bereich der Anatas-Rutil-Umwandlung nur näherungsweise beschrieben werden. Die Versuchsergebnisse deuten auf eine Aufspaltung des Maximums hin. Steigt der Rutilgehalt der Reaktionsprodukte auf mehr als 50 % an, so sinkt die Lichtempfindlichkeit sehr schnell ab; reiner Rutil ist nur noch sehr wenig lichtempfindlich.

Die Möglichkeiten für die Struktur der Reaktionsprodukte und für den Einbau des Fe_2O_3 in das Anatasgitter werden ausführlich diskutiert. Es wird angenommen, daß sich während der Festkörperreaktion Substitutionsmischkristalle mit Anatasstruktur bilden. Dabei werden die Fe^{3+} -Ionen auf Ti^{4+} -Gitterplätzen des Anatas eingebaut. Aus Elektroneutralitätsgründen ist mit dem Einbau der Fe^{3+} -Ionen die Schaffung positiv geladener Sauerstoffleerstellen im Anatasgitter entsprechend der Einbaugleichung



verbunden.

Der Zusammenhang zwischen der Lichtempfindlichkeit der Fe^{3+} -dotierten TiO_2 -Proben und ihrer Struktur läßt sich aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse noch nicht deuten.

Literaturverzeichnis

- (1) J. D'Ans und Mitarbeiter, Auergesellschaft Berlin,
unveröffentlichte Versuche, 1927/28
- (2) W.O. Williamson, Nature (London) 140 (1937) 238
- (3) W.O. Williamson, Nature (London) 143 (1939) 279
- (4) W.O. Williamson, Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc.
XXV (1940) 513
- (5) F.K. McTaggart, J. Bear, J. appl. Chem. 5 (1955) 643
- (6) H. Knoll, Dissertation, Techn. Univ. Berlin, 1954
und Angew. Chem. 66 (1954) 301
- (7) R. Frydrych, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin, 1957
- (8) M. Steidinger, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin, 1964
- (9) M.D. Karkhanavala, A.C. Momin, J. Amer. ceram. Soc.
42 (1959) 399
- (10) J.P. Wittke, J. Amer. ceram. Soc. 50 (1967) 586
- (11) P. Kofstad, J. less-common Metals Amsterdam
13 (1967) 635
- (12) P. Ehrlich, Z. Elektrochem. 45 (1939) 362
- (13) S. Anderson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli,
Acta chem. scand. 11 (1957) 1641
- (14) M.E. Straumanis, T. Ejlerne, W.J. James, Acta Cryst.
14 (1961) 493
- (15) H. Gerritsen, J.-E.S. Sabisky, Phys. Rev.
125 (1962) 1853
- (16) W. Low, E.L. Offenbacher, Solid State Physics
17 (1965) 135
- (17) O.W. Flörke, Ber. dt. keram. Ges. 38 (1961) 133

- (18) V.N. Bogomolov, Soviet. Phys.-Solid State
5 (1964) 1468
- (19) O.W. Johnson, Phys. Rev. 136 (1964) A284
- (20) J.P. Wittke, J. electrochem. Soc. 113 (1966) 193
- (21) U. Kühnhold, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin, 1957
und H. Knoll, U. Kühnhold, Naturwissenschaften
44 (1957) 394
- (22) G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie,
4. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1964
- (23) G. Kortüm, M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforsch.
2a (1947) 652
- (24) G. Kortüm, P. Haug, Z. Naturforsch. 8a (1953) 372
- (25) G. Kortüm, G. Schreyer, Angew. Chem. 67 (1955) 616
- (26) G. Kortüm, G. Schreyer, Angew. Chem. 67 (1955) 694
- (27) G. Kortüm, J. Vogel, Z. physik. Chem. (Frankfurt/M.)
18 (1958) 110
- (28) G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, Angew. Chem.
75 (1963) 653
- (29) J. Oguntke, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin, 1964
- (30) R. Braun, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin, 1965
- (31) G. Firnau, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin, 1967
- (32) H. Knoll, unveröffentlichte Untersuchungsergebnisse

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr und Herrn Dr. H. Knoll angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr möchte ich für die in jeder Hinsicht großzügig gewährte Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Dr. H. Knoll, durch dessen Anregungen und Diskussionen die Arbeit besonders gefördert wurde, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Am 16. Juli 1936 wurde ich, Manfred Steidinger, als Sohn des Betriebsbuchhalters Paul Steidinger und seiner Ehefrau Elli geb. Rautenberg in Berlin geboren.

Nach meiner Einschulung 1942 besuchte ich zahlreiche Volks-, Mittel- und Oberschulen und legte 1956 am Lillienthal-Gymnasium Berlin das Abitur ab.

Im April 1956 begann ich eine Lehre als Chemielaborant bei der Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin, die ich aber bereits im Mai 1957 abbrach, um ein Chemie-Studium zu beginnen.

Zum S.S. 1957 wurde ich an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin für das Fach Chemie immatrikuliert. 1960 legte ich hier mein Diplom-Vorexamen und 1964 mein Diplom-Hauptexamen ab.

Am 1.1.1965 wurde ich zum wissenschaftlichen Assistenten am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin ernannt.

Seit dem 9.9.1965 bin ich verheiratet.

